Série A, ORSAY
N° d'ordre :
14

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre LECOCQ

1re *THÈSE*

Étude magnétique et structurale des solutions solides de germanium dans le fer, dans le cobalt et dans le nickel et des germaniures du type M_3Ge et M_2Ge

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 24 novembre 1962 devant la Commission d'examen :

MM.	G. CHAUDRON	*Président*
	A. GUINIER	*Examinateurs*
	A. MICHEL	
	P. LACOMBE	

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1963

Série A, ORSAY
N° d'ordre :
14

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre LECOCQ

1re *THÈSE*

Étude magnétique et structurale des solutions solides de germanium dans le fer, dans le cobalt et dans le nickel et des germaniures du type M_3Ge et M_2Ge

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 24 novembre 1962 devant la Commission d'examen :

MM. G. CHAUDRON *Président*
A. GUINIER
A. MICHEL *Examinateurs*
P. LACOMBE

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1963

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
M^lle^ COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
M^lle^ CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
J.-P. MATHIEU ...	T	Physique (Optique).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathém.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
M^lle^ LE BRETON ..	T	Physiologie de la nutrition.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
M^me^ TONNELAT ...	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
M^me^ CHAIX	T	Chimie biologique.
M^me^ HUREL-PY ...		Biologie végétale (P.C.B.)
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
M^me^ DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.)
M^me^ LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay)
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie physique
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT	T	Évolution des êtres organisés.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay)
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMAN..	T	Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité
TONNELAT	T	Biologie physico-chim.
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biol. végét. (S.P.C.N.) (Orsay).

PROFESSEURS *(suite)*

ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
M^lle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.
M^me ALBE-FESSARD.	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
M. JULIA		Études des mol. naturelles complexes.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT		Physicochimie des radioéléments.
M^lle QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiol. vég. (B.M.P.V.) (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
M. CHATELET	T	Chimie (P.C.B.).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).
L. MICHEL		Physique théor. des hautes énergies (Orsay).
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
BERTEIN	T	Électronique (Orsay).
BOUISSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).
M^me COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique.
ELLENBERGER	T	Géologie appliquée sur le terr.
FRANC		Biol. animale (P.C.B.).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI		Physiologie générale.
ACHER		Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).
BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.
BOURREAU		Botanique.
D. CURIE		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA ...		Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER	T	Physiologie végétale.
TORTRAT	T	Calcul des probabilités.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
M^lle FOURCROY ...		Biol. végétale (S.P.C.N.)
M^me CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
M^lle VEIL		Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie phys. et Géol. dynamique.
COMOLET	T	Mécanique des fluides.
CORABŒUF		Physiologie animale.
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.)
J. JULLIEN		Chimie (P.C.B.).
MALGRANGE	T	Tech. math. de la Phys.
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE...		Phys. E.N.S. (Orsay)

Secrétaire Général ..... R. POULLAIN

A MA FEMME

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538113_0039

A Monsieur André MICHEL

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Hommage respectueux et reconnaissant

Nous prions M. André Michel, professeur à la Faculté des Sciences de Paris, de croire à notre plus sincère reconnaissance. Nous le remercions de la confiance accordée dès le début, à l'époque du choix du sujet et des projets d'appareils. Nous le remercions du soutien moral et matériel que nous avons trouvé près de lui au cours de notre recherche expérimentale. Enfin, nous n'oublierons jamais les longues et fertiles discussions qui ont clôturé notre travail et qui nous ont permis de dégager non seulement des idées relatives à cette thèse mais aussi des bases de départ pour notre recherche future. L'affectueuse bienveillance qu'il nous a inlassablement témoignée rend l'expression « maître » bien imparfaite.

Nous prions M. le Professeur Georges Chaudron, Membre de l'Institut, de croire à notre gratitude déférente pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté pour notre travail et pour l'honneur qu'il nous fait en présidant notre jury de thèse.

M. le Professeur André Guinier, Doyen du centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris, voudra bien trouver ici nos remerciements respectueux pour le vif intérêt qu'il nous a montré dès le début de notre travail, intérêt qu'il a bien voulu concrétiser en participant à notre jury.

Nous remercions également M. le Professeur Paul Lacombe d'avoir accepté de faire partie du jury. Je remercie mon collègue, M. Cizeron des études dilatométriques qu'il a bien voulu effectuer pour nous dans le laboratoire de métallurgie.

Il me reste à remercier MM. Bertin et Lemaire de leur collaboration qui a toujours été efficace, dynamique et courtoise.

Enfin, je veux rendre hommage à l'aide incessante apportée par ma femme qui s'est montrée, au cours de notre travail, une coéquipière remarquable.

Thèse de Paris, 1962

Laboratoire de Chimie Minérale
(Professeur A. Michel)
Centre d'Orsay

ÉTUDE MAGNÉTIQUE ET STRUCTURALE DES SOLUTIONS SOLIDES DE GERMANIUM DANS LE FER, DANS LE COBALT ET DANS LE NICKEL ET DES GERMANIURES DU TYPE M_3Ge ET M_2Ge

Par

Pierre LECOCQ

INTRODUCTION

La liaison semi-métallique est la liaison qui intervient dans les phases que peuvent former un métal de transition et un métalloïde électronégatif faible au moins dicovalent. L'étude des propriétés magnétiques, que le composé soit ferromagnétique ou paramagnétique, constitue, avec l'étude des propriétés structurales, une source de renseignements extrêmement riche.

Ce fut le cas de la cémentite et des composés analogues ou en dérivant, dont l'étude a constitué un des thèmes essentiels de recherche de M. le professeur André Michel et de ses collaborateurs. Le fond du problème est la détermination du mécanisme des liaisons qui conditionne toutes les propriétés physicochimiques.

C'est ce qui nous a incité à étudier les propriétés magnétiques et structurales de semi-métalliques comportant d'une part les éléments de la triade du fer et d'autre part un métalloïde, de la même famille que le carbone, mais dont les propriétés sont nettement différentes, le germanium. La pauvreté des connaissances sur les diagrammes Fe-Ge, Co-Ge *et* Ni-Ge *nous a obligé à englober dans nos recherches les solutions solides que le germanium donne dans chacun de ces métaux et ceci avant l'étude des germaniures.*

Après avoir décrit nos techniques expérimentales et en particulier les deux appareils de mesure magnétique réalisés pour cette étude (Chapitre I[er]), nous exposerons et interpréterons les résultats obtenus dans l'étude des solutions solides (Chapitre II), puis dans celle des germaniures du type M_3Ge et M_2Ge (Chapitre III).

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Les diagrammes d'équilibre des systèmes fer-germanium, cobalt-germanium et nickel-germanium montrent l'existence de solutions solides limitées et de phases semi-métalliques. Les figures 1, 2 et 3 reproduites d'après *Constitution of binary alloys* de Hansen et Anderko (1) précisent les phases signalées et le tableau I résume les données cristallographiques acquises à ce jour (2) à (10).

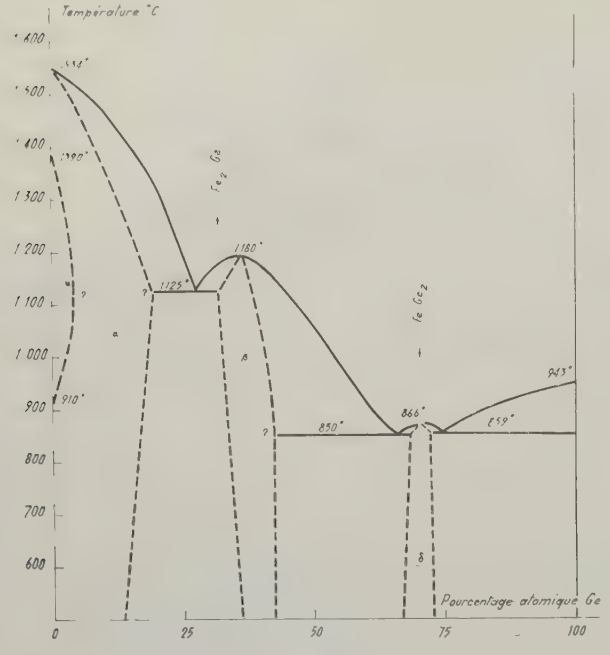


FIG. 1.

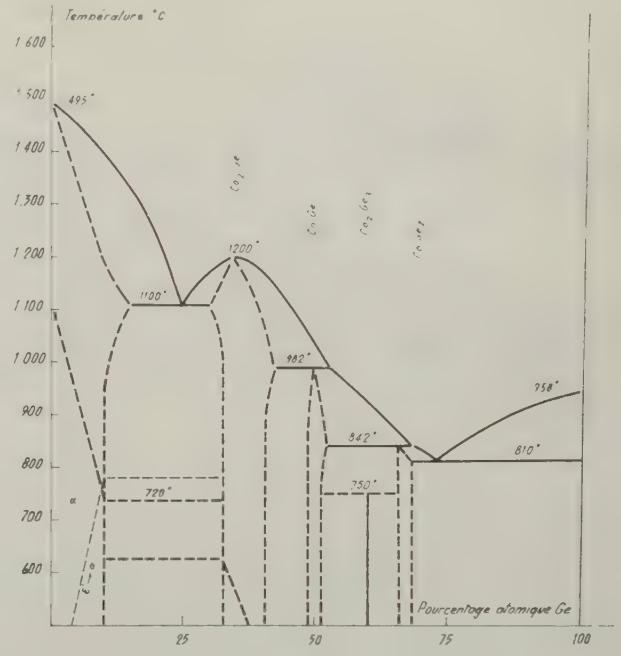


FIG. 2.

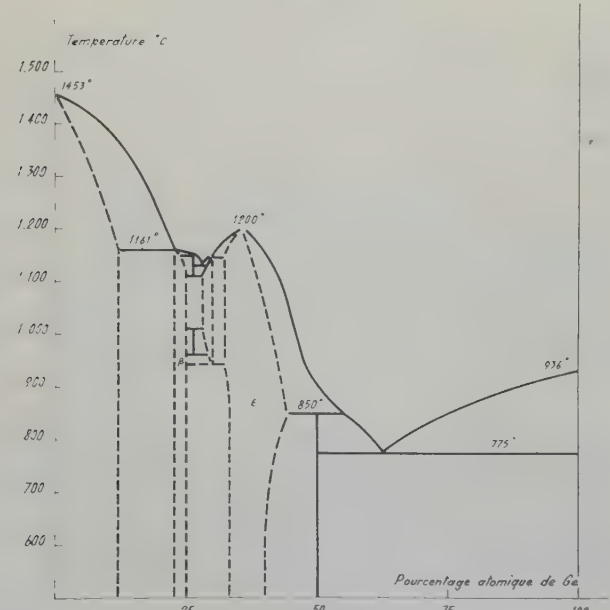


FIG. 3.

FIG. 1. — *Diagramme fer-germanium.*

FIG. 2. — *Diagramme cobalt-germanium.*

FIG. 3. — *Diagramme nickel-germanium.*

(1) Hansen ANDERKO, *Constitution of binary alloys.* McGraw-Hill book Company, Inc.
(2) F. WEVER, *Arch. Eisenhuttenw.* 1928, **2**, 739-746.
(3) F. LAVES et H. J. WALBAUM, *Z. Angew Minel.*, 1941, **4**. 17-46.
(4) L. CASTELLIZ, *Monatsh. chem.*, 1953, **84**, 765-776.
(5) K. RUTTEWIT et G. MASING, *Z. Metallkunde*, 1940, **32**, 52-61.
(6) H. J. WALBAUM, *Z. Metallkunde*, 1943, **35**, 218-221.
(7) H. PFISTERER et K. SCHUBERT, *Z. Metallkunde*, 1949, **40**, 378-383.
(8) W. KOSTER et E. HORN, *Z. Metallkunde*, 1952, **43**, 334-334.
(9) K. SCHUBERT et H. PFISTERER, *Z. Metallkunde*, 1950, **41**, 433-441.
(10) Mme BARBIER-ANDRIEUX, *Bull. Soc. Fr. élect.*, 7e série, **6**, n° 70.

TABLEAU I

	Phases	Limites	Structures
Fe-Ge (2 à 6)	Solution solide α	Non précisées, 14 p. 100	c. c.
	Fe_2Ge	»	Hexagonal B_{8_2} — $a = 4{,}039$ $c = 5{,}032$
	$FeGe_2$	»	C_{16} — $a = 5{,}911$ $c = 4{,}951$
Co-Ge (7 à 9)	Solution solide	De l'ordre de 10 p. 100	c. f. c.
	Co_2Ge	Non précisées	Hexagonal B_{8_2} — $a = 3{,}92$ $c = 5{,}03$
	CoGe	»	Non précisée
	Co_2Ge_3	»	»
	$CoGe_2$	»	Pseudo-tétragonal $a = b = 5{,}68$ $c = 10{,}82$
Ni-Ge (4-5-7)	Solution solide	Non précisée	c. f. c.
	Ni_3Ge	23-25	Cu_3Au $a = 3{,}57$
	Ni_2Ge	Non précisée	B_{8_2} $a = 3{,}92$ $c = 5{,}046$

De l'examen des diagrammes, il ressort que de très nombreux points sont mal précisés, en particulier, les limites de phases qui sont simplement représentées par une verticale. D'autre part, l'évolution des propriétés magnétiques des diverses phases n'a jamais été étudiée sauf dans le cas du cobalt et seules quelques données ont été acquises récemment [11] [12] [13].

Cependant, certains composés présentent de notables écarts à la composition stœchiométrique. Le plus remarquable, à cet égard, est celui de formule hypothétique M_2Ge qui semble présenter une structure très particulière.

Nous avons voulu à la fois apporter des précisions quant aux diagrammes de phases, déterminer les caractéristiques magnétiques et structurales des différents composés et définir, autant que faire se peut, le mode de liaison entre les atomes constitutifs, métal et germanium, en vue d'interpréter les propriétés.

Dans ce chapitre se trouvent rassemblés l'exposé des méthodes de préparation, la description des techniques et des appareils utilisés, hormis ceux dont l'emploi est courant dans l'étude de l'état solide.

A. — Préparation des échantillons

Après avoir passé en revue les données thermiques du problème et justifié l'emploi de la diffusion dans l'état solide, nous décrirons les divers moyens d'obtention des matières premières.

Les solutions solides ou les phases que peut former le germanium avec le fer, le cobalt et le nickel, ont été obtenues jusqu'ici par deux techniques différentes : la fusion d'un mélange métal-germanium et l'électrolyse à partir de sels fondus. Ni l'une ni l'autre de ces techniques ne peut convenir à la préparation d'une gamme d'alliages de grande pureté à concentrations très largement variables et de compositions strictement définies.

La grande différence entre les points de fusion du germanium et des métaux, l'existence de phases à point de fusion élevé rendent difficile l'emploi de la technique de fusion. Nous avons effectué des essais vers 1 200° C pour diverses concentrations en germanium. Ils ont donné des produits hétérogènes dans lesquels se reconnaissaient, entre autres, des globules de germanium. Il semble nécessaire pour former des produits homogènes, d'atteindre 1 500° C avec tous les risques que comporte l'emploi d'une forte température : attaque de la silice par le germanium, oxydation ou distillation du germanium. Toutes ces possibilités de perte ou de réaction rendent indispensable un dosage postérieurement à la synthèse et font que cette méthode est à éliminer.

La deuxième méthode employée [10] est l'électrolyse vers 1 100° de bains de sels fondus. Mais, d'après les comptes rendus d'expériences, il paraît impossible d'orienter la préparation vers une phase déterminée. Le dépôt électrolytique une fois réalisé, il faut nécessairement opérer une séparation des diverses phases, ce qui constitue un problème pratiquement insoluble. Cette méthode nous est apparue encore moins adaptée que la précédente à la préparation d'échantillons à teneur parfaitement définie et à l'obtention de phases absolument pures.

Les méthodes les plus employées pour préparer les composés semi-métalliques sont, d'une part la « cémentation » gazeuse par une réaction gaz-métal ou gaz-dérivé métallique et d'autre part la diffusion dans l'état solide. Mais aucun document relatif à la diffusion du

[11] YASUKOCHI-KANEMATSU-OHOYAMA, *J. Phys. Soc. Japan*, 1961, **16**, 423-429.

[12] NOWOTNY et A. WITTMANN, *16e Cong. int. Chimie pure*, Paris, 1958, 721-739.

[13] SHTOL'C, *Fiz. Metal-metalloved, S. S. S. R.*, 1961, **12**, n° 3, 462.

germanium dans les métaux de la triade fer-cobalt-nickel n'existe dans la littérature.

Des essais de diffusion à partir de mélanges intimes de poudres de métal et de germanium ont été réalisés en ampoule de silice scellée sous vide à des températures voisines de 800° C, c'est-à-dire très largement en dessous du point de fusion du germanium. Sauf mention contraire dans le texte, tous les produits sont refroidis par trempe à l'eau à partir de la température de préparation. Les premiers essais ont été prolongés pendant 3 à 4 semaines. Les analyses radiocristallographiques et thermomagnétiques ont montré que, dans ces conditions, la diffusion conduit à des solutions solides métal-germanium homogènes ou à des phases semi-métalliques parfaitement organisées. Nous avons alors abaissé le temps de diffusion en contrôlant les résultats par les mêmes méthodes. Il est apparu que quelques jours suffisaient pour les composés du fer et du cobalt, quelques heures pour ceux du nickel.

Cette technique a donné entière satisfaction car la préparation sous vide évite toute pollution du mélange, le chauffage à une température relativement basse exclut toute perte de matière par sublimation ou distillation et toute réaction sur la silice. Il n'est donc pas nécessaire d'opérer un dosage postérieurement à la synthèse. Cette mise au point des techniques de préparation nous a fait découvrir, fait important, que le germanium diffusait rapidement dans le fer, dans le nickel et dans le cobalt.

Le choix comme technique de préparation de la diffusion thermique imposait l'emploi de poudres de grande finesse. Les mesures magnétiques que nous désirions effectuer imposaient une grande pureté.

Le germanium commercial se présente en poudre très divisée, obtenue par réduction de GeO_2 par l'hydrogène vers 600° C. Les exigences actuelles de son emploi industriel font que l'on trouve facilement du germanium dont la pureté atteint et dépasse 99,99 p. 100. Il n'en va pas de même des métaux de la triade Fe-Co-Ni. La facile oxydation des poudres de fer et le manque de finesse des poudres commerciales de cobalt ont exigé leur préparation au laboratoire. Les métaux ou les alliages ont été préparés par voie chimique ou électrochimique.

Les oxydes simples sont obtenus par calcination de nitrates recristallisés, les oxydes mixtes par évaporation d'un mélange de solutions titrées de nitrates, dessiccation et calcination. La réduction des oxydes par de l'hydrogène électrolytique s'effectue à des températures comprises entre 300° et 400° C. La mise en place d'un petit aimant permanent au-dessus du moufle de réduction nous a permis, grâce à la suspension des poudres ainsi réalisée, d'obtenir une réduction très homogène aans un laps de temps relativement bref. L'analyse dux rayons X permet la vérification de cette réduction.

L'électrolyse sur cathode de mercure, utilisée récemment pour des alliages Fe-Mn [14], a été employée avec succès en modifiant quelques détails de réalisation. L'obtention d'amalgame d'un métal unique est simple, elle est quantitative pour le nickel et le cobalt, elle ne l'est pas pour le fer. La préparation d'alliages Ni-Co est donc réalisable simplement par épuisement successif sur la même cathode de mercure de deux solutions titrées de Ni et de Co. Pour les alliages Fe-Ni et Fe-Co, le dépôt de fer doit être contrôlé par pesée de l'amalgame ce qui rend évidemment la précision sur le titre de l'alliage médiocre. La destruction de l'amalgame se fait par chauffage sous une pression de quelques centimètres d'argon. Le temps de distillation est, dans ces conditions, de l'ordre d'une dizaine d'heures vers 250° : les poudres obtenues, peu recristallisées, sont très réactives.

L'électrolyse s'est révélée la méthode la plus souple pour la préparation d'un métal seul, la réduction d'oxydes mixtes la méthode la plus précise pour la préparation d'un alliage.

Les composés binaires, métal-germanium, ou ternaires, métaux-germanium ont pu être synthétisés à partir de ces poudres pour toutes les concentrations désirées. Ces composés ont été soumis à divers moyens d'investigation de l'état solide dont la description fait l'objet du paragraphe suivant.

B. — **Méthodes de mesure**

Le but de notre travail a été précisé dans l'introduction : définir le mode de liaison entre le fer, le cobalt, le nickel et le germanium et développer ainsi les connaissances sur la liaison semi-métallique.

La première étape fut une investigation systématique des trois diagrammes binaires métal-germanium, en vue de préciser les limites des phases connues et de rechercher les phases qui n'auraient pas encore été signalées. Les moyens employés furent l'analyse par rayons X, l'analyse thermomagnétique complétée parfois par des mesures de résistivité, de dureté, et par la dilatométrie.

Il fallait ensuite, dans une deuxième étape, définir les structures des diverses phases. L'emploi d'un ensemble de diffractométrie avec goniomètre a permis une mesure précise des angles de diffraction et des intensités ; ces déterminations sont à la base d'un calcul rigoureux des paramètres et des répartitions atomiques.

La troisième étape, enfin, était la définition du mode de liaison. La mesure des moments magnétiques à saturation nous a permis d'émettre des hypothèses sur le mécanisme des liaisons, tout au moins en ce qui concerne les phases ferromagnétiques.

Après avoir donné quelques brèves indications sur

[14] Mme LESAGE et A. MICHEL, *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 2624.

des techniques maintes fois décrites, nous insisterons sur deux montages de mesure magnétique mis au point pour l'exécution de nos recherches.

a) **Analyse aux rayons X.** — Les diagrammes sur film sensible ont été obtenus à l'aide d'un cristallobloc de la Compagnie générale de Radiologie équipé d'un monochromateur à cristal courbe et d'une chambre à focalisation Seeman-Bohlin, le montage employé étant le montage dissymétrique dit en S. Les avantages de cet ensemble sont assez connus maintenant pour que nous nous dispensions de toute description [15]. Les diagrammes obtenus nous ont permis :

— de déterminer les limites de phases,
— de vérifier les structures des phases déjà signalées et d'étudier celles des phases nouvelles,
— de mettre en évidence les surstructures,
— de mesurer les paramètres.

Les enregistrements directs des angles de diffraction et des intensités des raies ont été obtenus avec l'ensemble de diffractométrie de la C. G. R., comportant un monochromateur à cristal courbe entre le tube et le goniomètre et un compteur proportionnel. Cet ensemble extrêmement précis nous a permis d'améliorer la mesure des paramètres cristallins, de définir les surstructures et de fixer les répartitions atomiques.

b) **Mesure des résistivités.** — Ces mesures ont été faites au pont de Thomson sur des échantillons cylindriques de 120 mm de long et de 2 mm de diamètre et elles ont été volontairement limitées aux solutions solides.

Ne pouvant définir la compacité, nous n'avons pas cherché à obtenir la valeur absolue de la résistivité, l'important pour nous étant de suivre l'évolution de la résistivité en fonction de la composition.

c) **Analyse thermomagnétique.** — Nous avons réalisé, avec la collaboration technique des établissements Pierre Bertin, un nouvel appareil d'analyse thermomagnétique. L'échantillon suspendu au fléau d'une thermobalance est soumis à une force magnétique verticale. La température de cet échantillon peut varier de façon linéaire soit entre — 180° C et l'ambiante, soit entre l'ambiante et 900° C. L'évolution de la force magnétique est enregistrée sur la première voie d'un enregistreur X_1X_2, la deuxième voie étant réservée à la température.

La thermobalance employée est du type Ugine-Eyraud [16]. L'échantillon à étudier, enfermé dans une ampoule, est fixé au fléau. La force magnétique est créée par un aimant permanent en forme de U, de 30 mm d'entrefer. Le réglage de la force d'attraction se fait par le choix de l'aimant. On dispose, en effet, d'une série d'aimants de champs étagés entre 200 et 1 000 Oe. Le réglage fin se fait par déplacement vertical du porte-aimant.

L'adaptation de cette balance aux mesures magnétiques crée les particularités suivantes :

a) La différence de potentiel à la sortie de la thermobalance est proportionnelle aux variations de forces verticales exercées sur l'échantillon, en l'occurrence aux variations de force magnétique.

b) Le fléau est asservi de telle façon qu'il reste immobile pendant toute la durée d'une mesure. Ce fait, peu important en thermogravimétrie, est ici essentiel, car, l'aimant et l'échantillon étant tous les deux fixes, le champ extérieur appliqué à l'échantillon reste rigoureusement constant pendant toute l'analyse. Cette constance du champ est d'un particulier intérêt lorsqu'un échantillon comprend plusieurs phases ferromagnétiques : dans la plupart des appareils, en effet, l'échantillon s'éloigne de la zone des champs forts quand son aimantation diminue, ce qui réduit la sensibilité pour les faibles aimantations.

Le four, logé dans l'entrefer de l'aimant, doit être de dimensions restreintes. Il est constitué par l'enroulement amagnétique d'un fil de platine sur un cylindre de silice d'une dizaine de centimètres de hauteur et de 15 mm de diamètre intérieur. La partie inférieure est fermée et deux thermocouples sont amenés dans la partie centrale par un tube de silice (fig. 4). Les dimensions de ce four lui assurent une zone de température homogène de 2 cm de long dans sa partie médiane.

Sa très faible inertie thermique a rendu difficile la réalisation des montées et des descentes de température linéaires en fonction du temps. Nous avons utilisé la programmation par thermocouple mais la commande directe du moteur diphasé entraînant le rhéostat de puissance du four par l'ensemble programmateur était trop brutale. Après avoir démultiplié la transmission entre moteur diphasé et rhéostat de puissance, il a fallu, pour obtenir des variations rigoureusement linéaires, ne transmettre le signal de commande du programmateur que pendant des fractions de temps très faibles.

Par exemple, pour monter de 20° à 800° C en 2 heures, le signal n'est transmis par un pulseur que pendant 2 secondes toutes les 20 secondes. Le programmateur est à double sens de marche, ce qui permet d'assurer des descentes de température linéaires. La vitesse de chauffage ou de refroidissement peut avoir plusieurs valeurs allant de 100° en 5 minutes à 100° en 1 heure, le pulseur ayant, bien entendu, pour chacune de ces vitesses, un temps de transmission différent.

Le fonctionnement à basse température a été plus facile à réaliser ; après l'essai de divers montages, nous

[15] A. GUINIER, *Théorie et technique de la radiocristallgroaphie*, Dunod, Paris, 1956, 177 à 202.

[16] Société DAM, Lyon. Notice technique balance Ugine-Eyraud, type B 60.

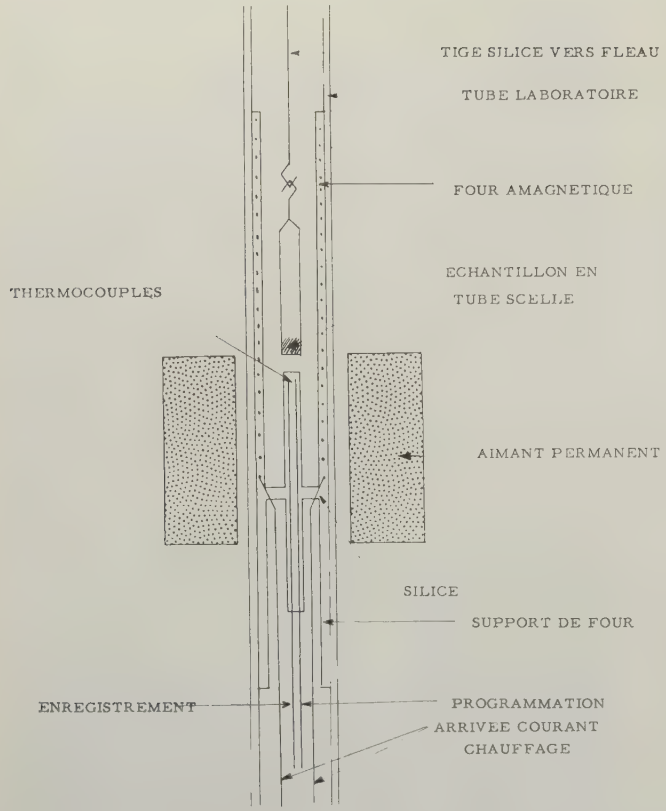


FIG. 4. — *Détail du montage d'analyse thermomagnétique.*

avons adopté le plus simple : une double jaquette en pyrex d'une quinzaine de centimètres de hauteur, fermée dans sa partie inférieure et évasée à sa partie supérieure. L'échantillon se trouve dans le cylindre central à 2 ou 3 cm du fond. La partie annulaire est remplie d'azote liquide, après deux remplissages, la température minimale est atteinte et l'évaporation de l'azote se fait lentement ce qui assure une remontée de température très régulière jusqu'aux environs de l'ambiante en 3/4 d'heure.

L'enregistrement concomitant, en fonction du temps, de l'aimantation et de la température se fait par un appareil NSBBY à deux voies (X_1 et X_2), chacune des voies ayant une sensibilité et une origine réglables.

La voie X_1 est affectée à la mesure des forces magnétiques. Une contre-tension variant de 0 à 200 mV permet, quel que soit le poids du tube de silice contenant l'échantillon, de ramener l'enregistreur au zéro en l'absence de force magnétique, donc de réserver toute la largeur de la bande enregistreuse, soit 250 mm, aux variations d'aimantation. La largeur de la bande peut être couverte pour des forces allant de 10 mg à 250 mg. Cette gamme de sensibilités permet l'étude des substances faiblement ferromagnétiques.

La voie X_2 est affectée à la mesure des températures. Dans les mesures courantes, toute la largeur de la bande correspond soit à un domaine allant de — 180° C à l'ambiante soit à un domaine allant de l'ambiante à + 900° C.

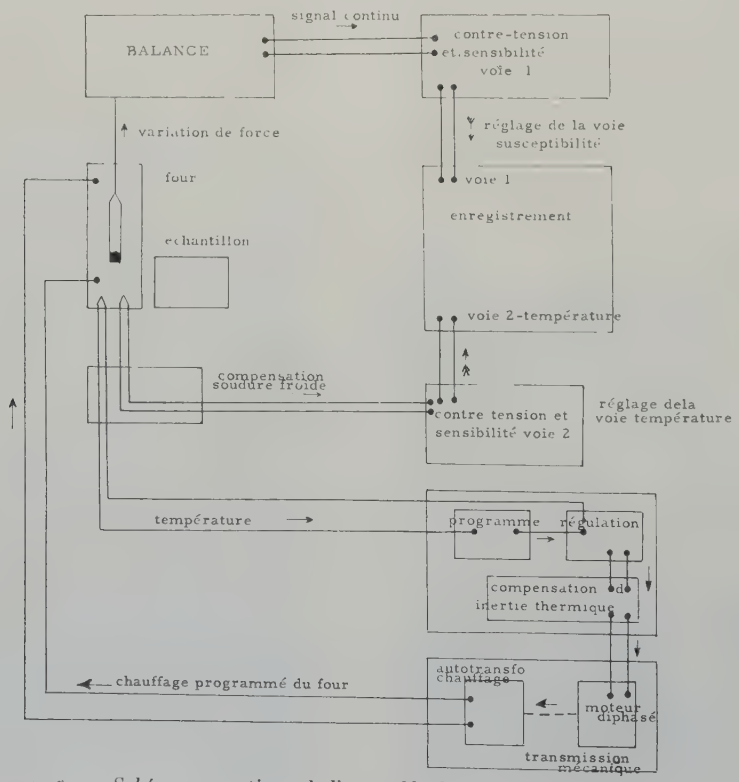


FIG. 5. — *Schéma synoptique de l'ensemble de mesure de point de Curie.*

Mais une gamme de contre-tensions, étagées de 5 en 5 mV, complétée par un changement de sensibilité, permet d'affecter toute la largeur de la bande à une variation de température de l'ordre de 150° C, l'origine pouvant être choisie arbitrairement à une température donnée entre 20° et 750° C. La figure 5 résume l'ensemble du montage. L'étalonnage en température a été réalisé avec un thermocouple étalon Platine-Platine Rhodié et un potentiomètre ESPM. Cet étalonnage a été suivi d'un contrôle sur des substances de point de Curie connu, le nickel et le fer dont les températures de transformation sont 358° et 765° C. La courbe donnant l'aimantation en fonction de la température présente deux paliers (fig. 6) correspondant l'un au domaine du ferromagnétisme (AB) et l'autre au paramagnétisme (EF). La température de Curie est la température correspondant au point d'intersection G des deux tangentes CD et EF.

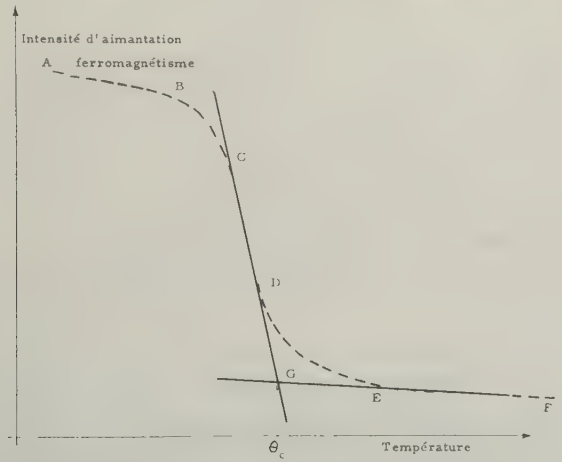


FIG. 6. — *Détermination du point de Curie.*

La précision obtenue dans les mesures courantes est de l'ordre du degré. Les enregistrements effectués pour un domaine de température restreint à 150° permettent d'atteindre le demi-degré.

d) **Mesure des moments magnétiques.** — La saturation absolue d'une substance ferromagnétique est le moment magnétique de son unité de masse quand tous les aimants élémentaires sont parallèles, c'est-à-dire quand la substance est placée au zéro absolu dans un champ infini.

La mesure de la saturation absolue est faite par la méthode d'extraction : la substance ferromagnétique est retirée brusquement de l'entrefer d'un électroaimant, ce qui provoque une variation de flux dans des bobines reliées à un galvanomètre balistique. Les déviations de cet appareil sont directement proportionnelles à l'aimantation de la substance dans les conditions de température (T) et de champ (H) de l'expérience, soit $\sigma^{H,T}$:

L'extrapolation de la courbe :

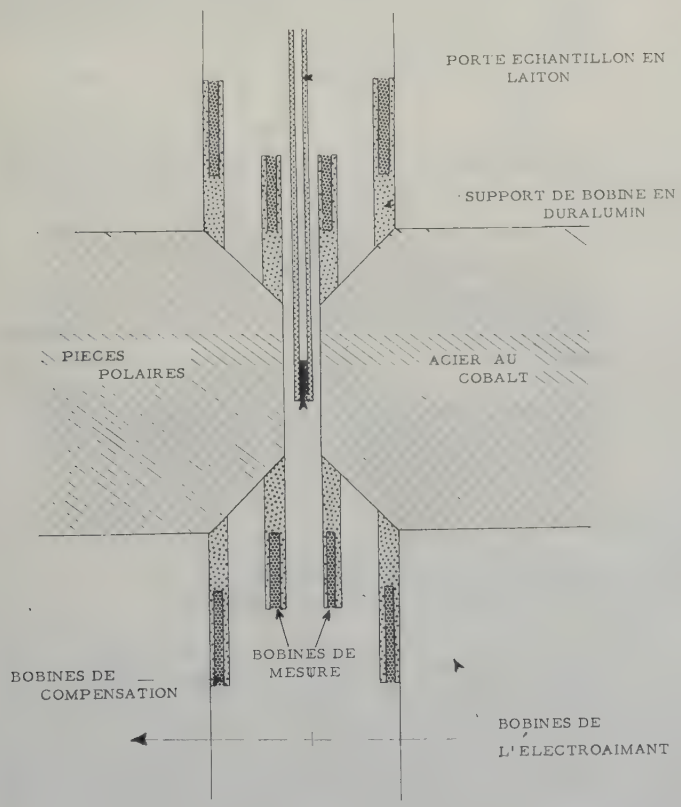


FIG. 7.

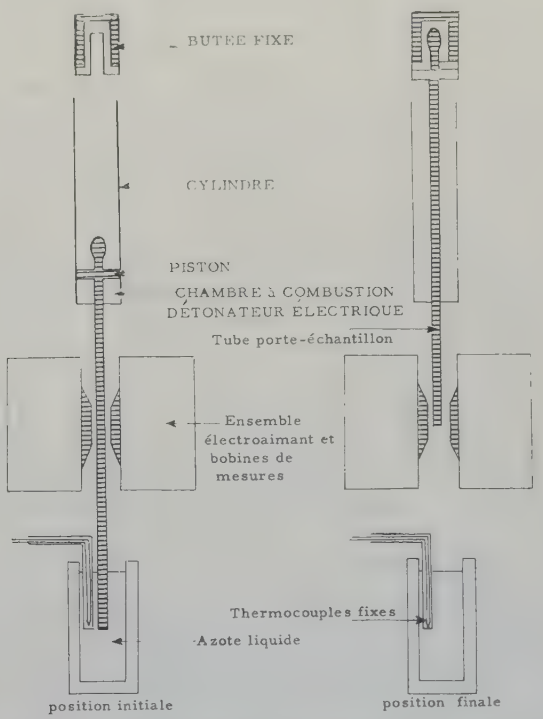


FIG. 8. — *Schéma d'ensemble de l'appareil de mesure des moments magnétiques.*

$$\sigma_{(T,H)} = f\left(\frac{I}{H}\right) \quad \text{à} \quad \frac{I}{H} = 0 \text{ donne } \sigma_{T,\infty}.$$

L'extrapolation de la courbe :

$$\sigma_{T,\infty} = f(T) \quad \text{à} \quad T = 0 \text{ donne } \sigma_{0,\infty}.$$

Le principe de cette méthode, décrite pour la première fois par Weiss et Forrer [17], est trop connu pour qu'une description d'ensemble soit nécessaire. Diverses modifications ont été apportées au montage original. Ces modifications portent sur le dispositif d'extraction, sur la mesure des températures et sur l'étalonnage.

Dans notre montage, l'échantillon est, non pas extrait, mais introduit brusquement dans l'entrefer de l'électro-aimant (fig. 7). Le déplacement, extrêmement rapide, est réalisé par explosion d'une charge de poudre entraînant un piston. La position finale de l'échantillon au milieu de l'entrefer est rigoureusement fixée par blocage du piston en fin de course (fig. 8).

Ce dispositif permet de placer le réfrigérant et les thermocouples à l'extérieur de l'entrefer, donc de réduire les dimensions de celui-ci. Un vase Dewar, placé en dessous de l'électro-aimant, contient le thermocouple et l'échantillon fixé au bas de l'ensemble d'entraînement.

Les premières mesures, effectuées sur du fer de zone fondue, nous ont permis de procéder à des vérifications. Le premier point à vérifier était la proportionnalité des déviations et des masses ferromagnétiques. Des mesures faites sur des échantillons de 50, 100, 150 et 200 mg nous ont permis cette vérification. La proportionnalité des déviations et des aimantations a été vérifiée par des mesures portant sur des échantillons de fer, de cobalt et de nickel très purs.

Pour une expérience déterminée, la sensibilité du galvanomètre et la compensation des bobines de mesure sont réglées. L'étalonnage est valable pour une sensibilité et une compensation données ; il est nécessaire d'encadrer une série de mesures par des lectures faites sur un élément étalon. Le tableau ci-contre, comportant les déviations correspondant à 100 mg de fer pur et à 100 mg d'un alliage fer-germanium à 23 p. 100 at. de germanium illustre le mode opératoire et indique la précision des opérations qui est voisine de 2 p. 100.

Ce tableau montre que les valeurs 285 et 179 correspondent à la saturation absolue $\sigma_{0,\infty}$ du fer et de l'alliage Fe-Ge. C'est à partir de ces valeurs que nous calculerons le moment atomique de l'élément A respon-

Champ	Température	Etalon 100 mg de fer	Echantillon 100 mg d'alliage Fe-Ge (23 p. 100)
10 000	Ambiante	280 mm ± 3	173 ± 3
	− 50	285 mm ± 3	177
	− 100	286 mm ± 3	179 ± 3
	− 150	285 mm ± 3	178 ± 3
	− 180	285 mm ± 3	179 ± 3
15 000	− 100	285 mm ± 3	179 ± 3
	− 150	284 mm ± 3	180 ± 3
	− 180	285 mm ± 3	179 ± 3
20 000	− 100	285 mm	179
	− 180	285 mm	
Déviations limites utilisées pour le calcul		$d_0 = 285$	$d_1 = 179$

sable du ferromagnétisme engagé dans un alliage AB. Soit un certain alliage AB à x p. 100 at. de B et soit M_A et M_B les masses atomiques respectives des constituants. Soit d_0 la déviation correspondant à 100 mg de A et soit d la déviation correspondant à 100 mg de l'alliage. Soit μ_0 le moment atomique de l'élément A dans l'état métallique.

Fe	2,20 magnétons de Bohr
Co	1,72 »
Ni	0,606 »

Le moment atomique μ de A allié se déduit des valeurs de d, d_0 et μ_0 par l'expression :

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{d}{d_0} \times \frac{[(100 - x)M_A + xM_B]}{(100 - x)M_A}.$$

Le moment atomique ainsi obtenu est en relation directe avec le nombre d'électrons à spin non compensé de l'élément magnétogène. C'est de la comparaison des moments de ces éléments, engagés ou non dans une liaison semi-métallique que nous tirerons les conclusions, essentielles de notre étude.

CHAPITRE II

ÉTUDE PHYSICOCHIMIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES DE GERMANIUM DANS LE FER, LE COBALT ET LE NICKEL

Le germanium qui se trouve dans le quatrième groupe, entre le silicium et l'étain, a un rayon de covalence très supérieur à celui du carbone et légèrement plus grand que celui du silicium (C = 0,70 Å) (Si = 1,17 Å ; Ge = 1,22 Å). Mais son rayon est très proche de celui des éléments de la triade du fer (1,24 Å). Aussi était-il, *a priori*, très intéressant d'étudier les possibilités de solution solide du germanium dans les trois métaux et de comparer son action à celles du carbone et du silicium. C'est le but que se propose ce chapitre qui sera

[17] P. WEISS et R. FORRER, *Ann. Phys.*, 1929, **12**, 279.

divisé en trois parties traitant successivement de l'action du germanium sur les propriétés respectives du fer, du cobalt et du nickel.

Première partie

Les solutions solides du germanium dans le fer

Dans ce paragraphe seront examinées successivement les caractéristiques de la diffusion du germanium dans le fer, les propriétés des solutions solides fer-germanium et en particulier l'influence du germanium sur les propriétés magnétiques du fer.

A) **Caractères de la diffusion du germanium dans le fer.** — Devant l'absence de renseignements concernant les caractères de la diffusion du germanium dans le fer, nous avons pratiqué des essais systématiques en portant à des températures de 800° C, pendant des temps variables, des mélanges de poudres de fer et de germanium.

L'analyse thermomagnétique a permis de suivre le phénomène et de montrer que la réaction se fait très rapidement aux environs de 800° C. Le cycle thermique suivant a été réalisé à l'analyseur thermomagnétique :

1° Une montée linéaire de température de 20° à 800° en 2 heures.

2° Un maintien à 800° pendant x heures.

3° Une descente linéaire de température de 800° à 200° en 2 heures.

Selon la durée du maintien à 800°, les phénomènes thermomagnétiques au refroidissement sont très différents (fig. 9) :

1° Si x est nul ou très petit, le point de Curie du fer se retrouve sans modification à 765° C : la diffusion n'a pas eu lieu.

2° Si x est de l'ordre de 2 heures, la courbe présente le point de Curie du fer légèrement abaissé et un ou deux autres points de Curie qui sont ceux de germaniures.

3° Si x est supérieur à 4 heures, le point de Curie à 765° a disparu ainsi que ceux des germaniures. Un seul point de Curie existe qui, suivant la teneur en germanium, se situe entre 765° et 638°. Ce point de Curie est réversible. Aucune modification n'intervient du fait d'un nouveau recuit à 800°.

Ces essais montrent que la diffusion de germanium dans le fer est rapide à 800° C. Cette température et un temps de 4 heures seront adoptés dans nos préparations.

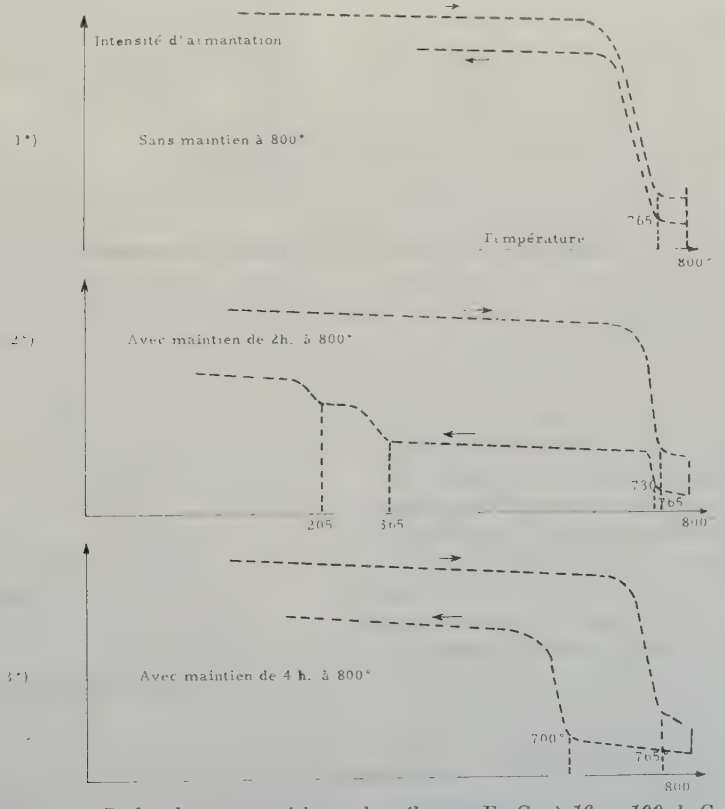


FIG. 9. — *Cycles thermomagnétiques de mélanges* Fe-Ge *à 16 p. 100 de* Ge.

B) **Étude des solutions solides fer-germanium.** — Les produits obtenus par diffusion du germanium dans le fer ont été examinés à l'analyseur magnétique, par diffraction X et par diverses autres méthodes.

L'analyse thermomagnétique montre un seul point de Curie réversible jusqu'à une teneur de 19 p. 100 en germanium. La courbe a l'allure parabolique habituelle. Le point de Curie est parfaitement défini. La figure 10 montre que l'abaissement du point de Curie est très lent jusqu'à 12 p. 100 at., puis se fait plus rapide jusqu'à 19 p. 100 at. A partir de 20 p. 100, l'apparition de la phase Fe_3Ge est signalée par son point de Curie à 365°. Il existe donc une solution solide continue de germanium dans le fer jusqu'à une teneur de 19 p. 100 atomique.

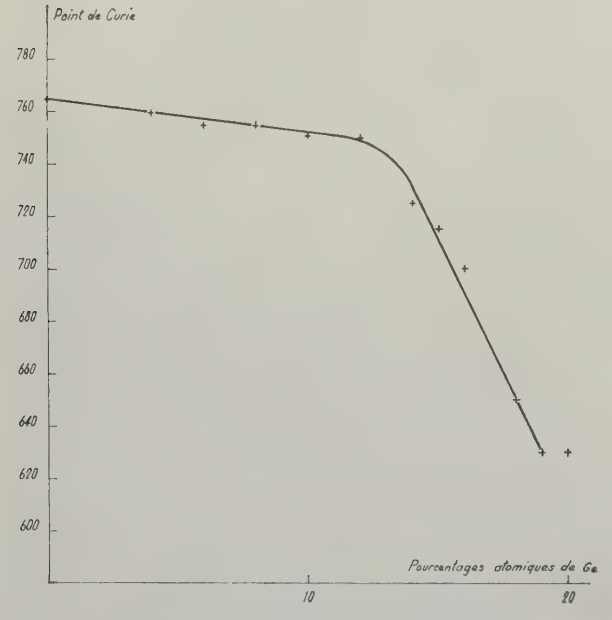


FIG. 10. — *Variations du point de Curie dans la solution solide de substitution* Fe-Ge.

Les rayons X confirment l'existence de cette solution solide. Les raies de la structure cubique centrée du fer α apparaissent seules jusqu'à 12 p. 100. Elles s'élargissent progressivement quand la teneur en germanium augmente tandis que le paramètre cristallin varie très légèrement. A partir de 13 p. 100 et jusqu'à 19 p. 100, de nombreuses raies supplémentaires apparaissent. Nous avons interprété l'ensemble du diagramme X de la phase à 19 p. 100 de germanium par l'existence d'une maille cubique d'arête double (tableau III) :

$$a' = 2a = 5{,}763 \text{ Å}.$$

Les diagrammes X ne subissent aucune modification à la suite de recuit ou de trempe. A partir de 20 p. 100, apparaissent les raies de la phase Fe_3Ge.

Tous les produits correspondant à des teneurs inférieures à 20 p. 100 présentent un caractère métallique et sont extrêmement durs. Ils sont peu fragiles et difficiles à broyer sauf ceux qui correspondent à un pourcentage atomique en germanium supérieur à 13.

Le tableau IV montre que l'évolution des moments magnétiques en fonction du taux de germanium se fait parallèlement à celle des points de Curie.

TABLEAU III

Surstructure dans la solution solide de Ge *dans le* Fe

Calcul				Mesure		
Indices	$h_2 + k_2 + l_2$	Intensité	dÅ	N° raies	Intensité	dÅ
100	1	0,03				
110	2	0,03				
111	3	0,30	3,327	1	0,5	3,316
200	4	0,30	2,881	2	0,5	2,874
210	5	0,03				
211	6	0,03				
220	8	100	2,037	3	100	2,033
221	9	0,02				
310	10	0,02				
311	11	0,20	1,737	4	0,5	1,734
222	12	0,60	1,663	5	1	1,661
320	13	0,02				
321	14	0,02				
400	16	69,20	1,440	6	70	1,438
410	17	0,02				
411	18	0,02				
331	19	0,20	1,322	7	0,50	1,319
420	20	0,30	1,288	8	0,50	1,288
421	21	0,02				
332	22	0,02				
422	24	53,75	1,176	9	60	1,174
500	25	0,02				
510	26	0,02				
511	27	0,11				
520	29	0,02				
521	30	0,01				
440	32	44,42	1,018	10	40	1,018
441	33	0,01				
530	34	0,01				
531	35	0,01				
600	36	0,01				
611	38	0,01				
620	40	37,25	0,911	11	40	0,911

TABLEAU IV

Moments magnétiques moyens du fer en fonction du taux de germanium

(en magnétons de Bohr par atome de fer).

o/o	4	6	8	10	12	16	18	19
μ	2,15	2,10	2,08	2,06	2,02	1,90	1,70	1,60

La courbe de la résistance en fonction du taux de germanium (fig. 11) montre des changements de pente pour les pourcentages atomiques 12 et 19. La résistance croît linéairement et lentement jusqu'à la concentration $C_1 = 12$, augmente plus rapidement jusqu'à la concentration $C_2 = 19$, pour augmenter ensuite très brutalement dès l'apparition de la phase Fe_3Ge.

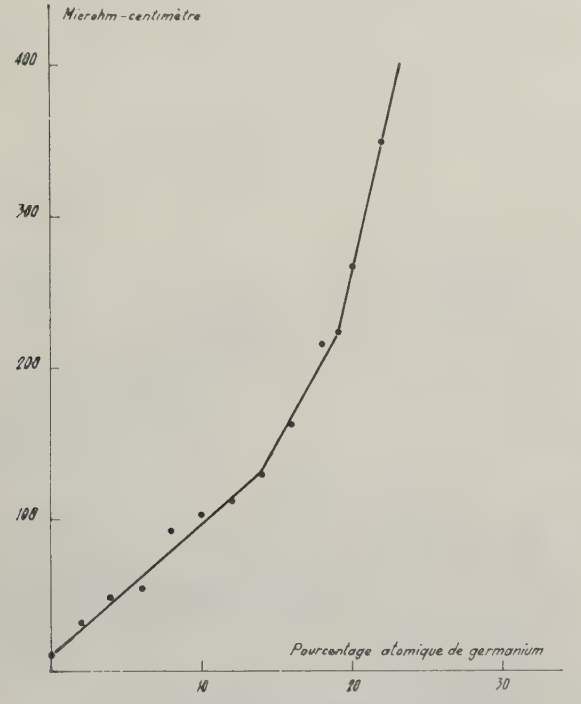


FIG. 11. — *Résistivités des alliages fer-germanium.*

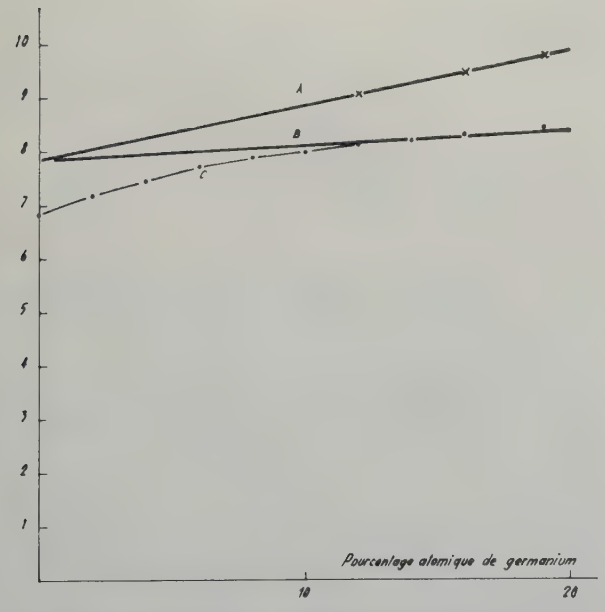


FIG. 12. — *Densité des solutions solides fer-germanium.*

A. Densité calculée : insertion.
B. Densité calculée : substitution.
C. Résultats expérimentaux.

La densité augmente avec le pourcentage de germanium. Le tableau V et la courbe (fig. 12) permettent la comparaison des densités mesurées et des densités calculées dans l'hypothèse de la substitution du germanium au fer et dans celle de l'insertion de germanium dans le réseau du fer α.

TABLEAU V

Densités.

Pourcentage atomique de Ge	Densité mesurée	Densité calculée (substitution)	Densité calculée (insertion)
12	8,10	8,14	9,12
16	8,30	8,26	9,50
19	8,45	8,35	9,76

On peut constater sur la courbe que la compacité des produits tend rapidement vers 1.

C) **Discussion et interprétation des résultats.** — Tous nos essais établissent que le germanium forme avec le fer une solution solide de substitution dont la teneur maximum est 19 p. 100. Ce fait est en bon accord avec les dimensions atomiques respectives du fer (1,25 Å) et du germanium (1,22 Å). La baisse de netteté des raies de diffraction, constatée entre 0 et 12 p. 100 correspond à une substitution au hasard ou du moins à un état très peu ordonné.

La figure 13 schématise la structure de la solution solide à 6,25 p. 100 at., c'est-à-dire à la substitution de 1 atome de fer sur 16 par un atome de germanium. Une surstructure pourrait se former, mais la proximité des rayons et le faible taux de substitution expliquent que l'état désordonné subsiste. La figure 14 schématise la structure de l'alliage à 12,5 p. 100 at. qui correspond à la substitution par 2 germanium de 2 atomes de fer sur 16. C'est à cette teneur qu'apparaît une surstructure qui caractérise les alliages de 12 à 19 p. 100 : les raies de surstructure sont en effet de plus en plus importantes de 12 à 19 p. 100. Nous formons l'hypothèse d'une répartition régulière des atomes de germanium dans la structure du fer. La figure 15 donne le schéma proposé pour la surstructure de l'alliage où 3 atomes de germanium se substituent à 3 atomes de fer sur 16 (18,75 p. 100 at.). Le tableau VI donne les positions équivalentes des particules en prenant pour origine un fer (0 0 0) et en prenant une maille double de la maille élémentaire du fer α.

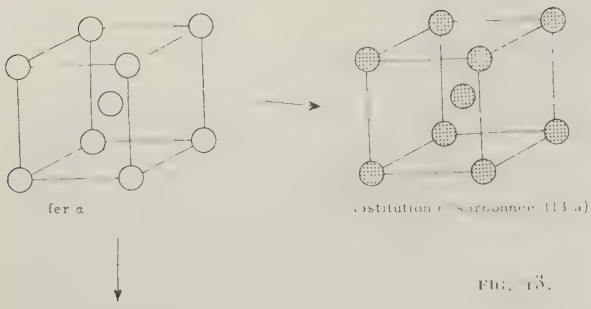


FIG. 13.

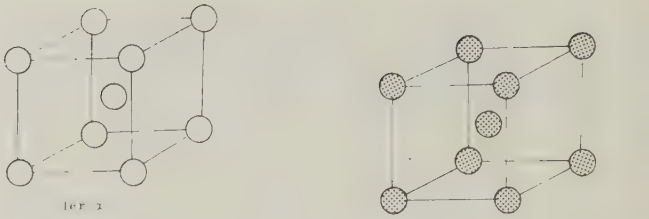


FIG. 14.

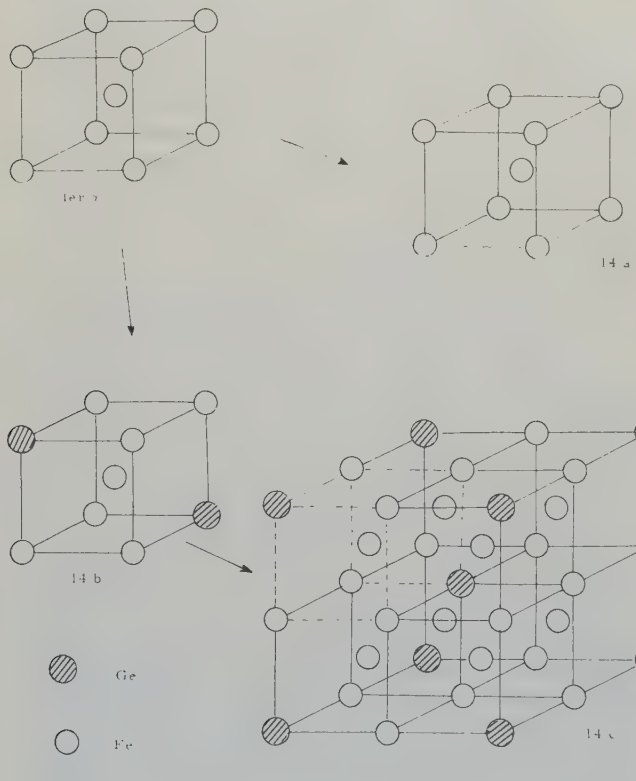


FIG. 15.

FIG. 13. — *Solution solide* Fe-Ge *à 6,25 p. 100* (1 Ge *pour* 15 Fe).

FIG. 14. — *Solution solide* Fe-Ge *à 12,50 p. 100 at. de* Ge (2 Ge *pour* 14 Fe).

FIG. 15. — *Solution solide* Fe-Ge *à 18,75 p. 100 at. de* Ge (3 Ge *pour* 13 Fe).

TABLEAU VI

Positions équivalentes.

Fer I	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	3/4
	3/4	3/4	3/4	1/4	3/4	3/4
Fer II	0	0	0	0	1/2	1/2
	1/2	1/2	1/2			
Ge	0	0	1/2			

Cette hypothèse nous conduit à calculer le facteur de structure pour les différents plans cristallographiques dont les indices $h\,k\,l$ sont tels que la somme $h^2 + k^2 + l^2$ soit comprise entre 1 et 40. Le tableau III donne les intensités observées et calculées pour les différentes raies. La raie de diffraction correspondant au plan 220 est choisie comme terme de référence, la valeur 100 lui est affectée arbitrairement.

Le bon accord entre les valeurs calculées et observées confirme l'existence d'une surstructure.

L'examen des différents schémas de structure (fig. 13, 14, 15) montre l'existence de deux types d'atomes de fer. Certains sont au contact d'un ou de plusieurs atomes de germanium alors que d'autres ne sont en contact qu'avec d'autres atomes de fer. Nous appellerons :

Fe_I, les atomes au contact d'un ou de plusieurs atomes de germanium. Ils sont situés, on le constate, au centre des cubes d'arête a.

Fe_{II}, les atomes qui n'ont d'autres voisins immédiats que les Fe_I. Ils sont placés aux sommets des cubes d'arête a ou encore aux sommets, au milieu des faces et au centre du cube d'arête $a' = 2a$.

Le tableau VII donne la répartition des Fe_I et des Fe_{II} dans les trois phases correspondant respectivement aux pourcentages atomiques 6,25, 12,5 et 18,75. Il précise, pour la teneur 18,75, les distances entre atomes voisins.

Dans toutes ces solutions solides, chaque atome de germanium est, en cas d'ordre parfait, entouré de 8 fer à courte distance. Il y a incompatibilité entre cette coordinence 8 et la structure électronique du germanium qui lui impose la tétracovalence $4s_1 - 4p_3$. Des problèmes de liaison tout à fait analogues se sont posés à propos du composé solide Mg_2Sn et il a été fait appel pour les résoudre à l'existence d'une résonance par permutation [18].

Soit un atome de germanium entouré de 8 fer (fig. 16*a*). Imaginons 4 liens de covalence entre Ge et 4 atomes de fer répartis régulièrement, par exemple entre Ge et les Fe 1, 3, 6, 8 (fig. 16*b*). Le schéma obtenu respecte les directions des orbitales sp_3 du germanium. Permutons les liaisons et nous obtenons dans la figure 16*c* 4 liaisons entre Ge et les Fe numérotés 2, 4, 5, 7. Ni le premier schéma, ni le deuxième ne peuvent représenter l'état réel des liaisons, mais leur combinaison représente bien l'état moyen des liaisons mises en jeu. Par analogie avec les exemples de résonance de la chimie organique, le terme résonance par permutation se justifie.

TABLEAU VII

P. 100 de Ge	Atome	Positions	Voisins immédiats
6,25 1 Ge pour 15 Fe	1 Fe_I	1/2 1/2 1/2	1 Ge 7 Fe_{II}
	7 Fe_{II}	000, 001, 010, 100 011, 101, 111	8 Fe_I
	1 Ge	110	8 Fe_{II}
12,5 2 Ge pour 14 Fe	1 Fe_I	1/2 1/2 1/2	2 Ge 6 Fe_{II}
	6 Fe_{II}	000, 010, 100, 011 101, 111	8 Fe_I
	2 Ge	110, 001	
18,75 3 Ge pour 13 Fe	1 Fe_I	1/2 1/2 1/2	3 Ge 6 Fe_{II} à 2,50 Å
	6 Fe_{II}	001, 010, 100, 110 111	8 Fe_I à 2,50 Å
	3 Ge	000, 101, 011	8 Fe_{II} à 2,50 Å

Dans le fer métallique, les électrons 4*s* participent à la couche de conduction. Dans la couche 3*d*, se trouvent 4 électrons à spin non compensé et leur couplage avec les électrons des atomes métalliques voisins entraîne l'existence du ferromagnétisme et confère au métal un moment atomique de 2,20 magnétons de Bohr. Les atomes de Fe_{II}, qui n'ont aucun lien avec le germanium, conservent ce moment magnétique de 2,20 magnétons de Bohr.

Mais lorsque du fait de la présence d'un atome de germanium, un électron de la couche 3*d* participe à une covalence, l'atome de fer n'a plus que 3 électrons célibataires et se trouve dans la situation du cobalt dans l'état métallique. Nous admettons que le moment d'un tel atome de fer est identique à celui du cobalt, soit 1,72 magnéton de Bohr. De même, un atome de fer, échangeant deux liens de covalence avec des germanium, n'a plus que 2 électrons célibataires sur sa couche 3*d* et nous admettons alors que son moment est celui du nickel dans l'état métallique soit 0,606 magnétons de Bohr.

[18] J. P. SUCHET, *Chimie-physique des semi-conducteurs*, Dunod, Paris, 1962, 22.

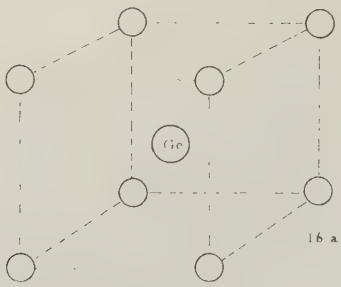
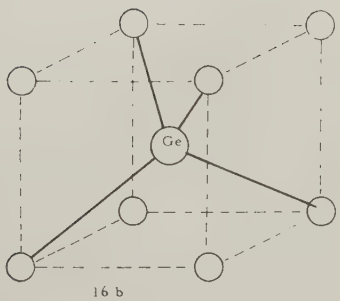
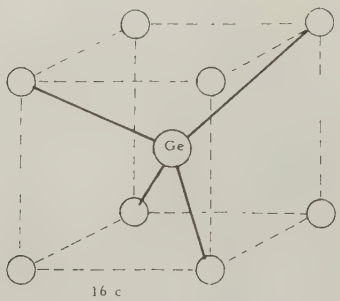


FIG. 16. — *Résonance par permutation du germanium entourée de 8 atomes de fer.*





Ces principes posés, nous avons calculé pour divers pourcentages de germanium, le moment atomique moyen du fer en vue de le comparer au moment atomique expérimental.

1° **Solution solide à 6,25 p. 100 at. (rapport Fe/Ge = 15).** — La figure 13*c* montre que la maille à 16 atomes, d'arête 2*a*, comporte un germanium au centre d'un cube de 8 fer I et 7 fer II.

Sur les 8 fer I, du fait de la résonance par permutation, 4 ont un lien de covalence. Parmi les 15 fer de la maille, 4 fer I ont donc la structure électronique et le moment du cobalt. Les 11 autres fer ($4\ Fe_I + 7\ Fe_{II}$) ont la structure et le moment du fer. Le moment moyen du fer est donc :

$$\mu = \frac{1{,}72 \times 4 + 2{,}20 \times 11}{15}.$$

$$\mu = 2{,}09\ \mu_B.$$

La valeur expérimentale est 2,10 μ_B.

2° **Solution solide à 12,5 p. 100 de Ge (rapport Fe/Ge = 14/2, fig. 14*c*).** — La maille à 16 atomes comporte 2 atomes de germanium, 8 Fe_I et 6 Fe_{II}. Dans l'hypothèse d'une répartition ordonnée, chaque Fe_I est au contact de 2 germanium. Du fait de cette répartition et de la résonance par permutation, chaque Fe_I contracte une covalence. Le moment atomique total est la somme des 8 moments de ces Fe_I, soit 1,72 μ_B et des 6 moments des Fe_{II}, soit 2,20 μ_B.

Le moment moyen est :

$$\mu = \frac{1{,}72 \times 8 + 2{,}20 \times 6}{14}.$$

$$\mu = 1{,}92\ \mu_B.$$

Le même raisonnement effectué en supposant des contacts Ge-Ge, c'est-à-dire en admettant une substitution désordonnée, conduit par un calcul beaucoup

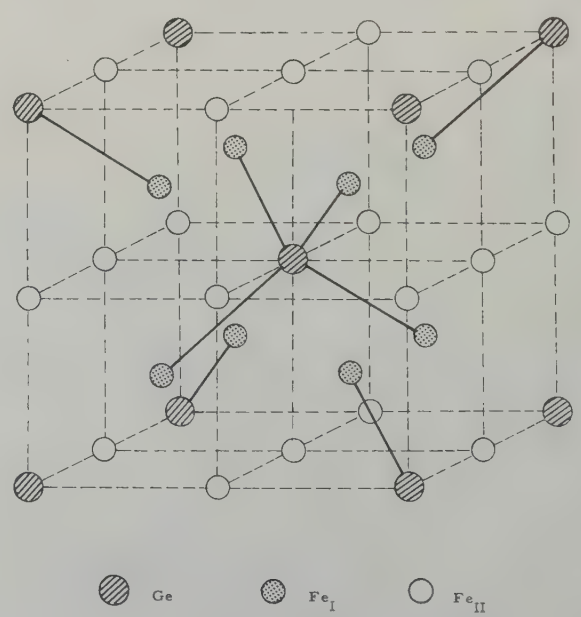


FIG. 17. — $Fe_{14}Ge_2$. *Schéma des liaisons dans une des positions résonantes.*

plus long (certains Fe_{II} sont liés au Ge et il y a une covalence Ge-Ge) à un moment légèrement plus grand :

$$\mu = 2{,}06\ \mu_B.$$

Le moment expérimental, 2,02 magnétons de Bohr par atome de fer est parfaitement encadré par les valeurs calculées. La figure 17 montre la répartition des liaisons Fe-Ge dans le réseau métallique.

3° **Solution solide à 18,75 p. 100 at. de Ge (rapport 13/3, fig. 15*c*).** — La maille à 16 atomes comporte 3 Ge, 8 Fe_I, 5 Fe_{II}. Chaque Fe_I est au contact de 3 Ge. Pour tenir compte à la fois de cette proportion et de la résonance par permutation, il faut supposer que 4 Fe_I ont une liaison de covalence et que les 4 autres en ont deux (fig. 18). De ce fait apparaît dans la somme des

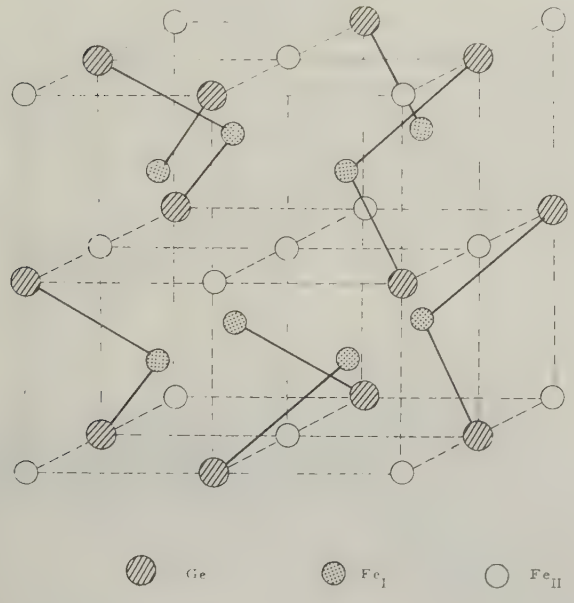


FIG. 18.

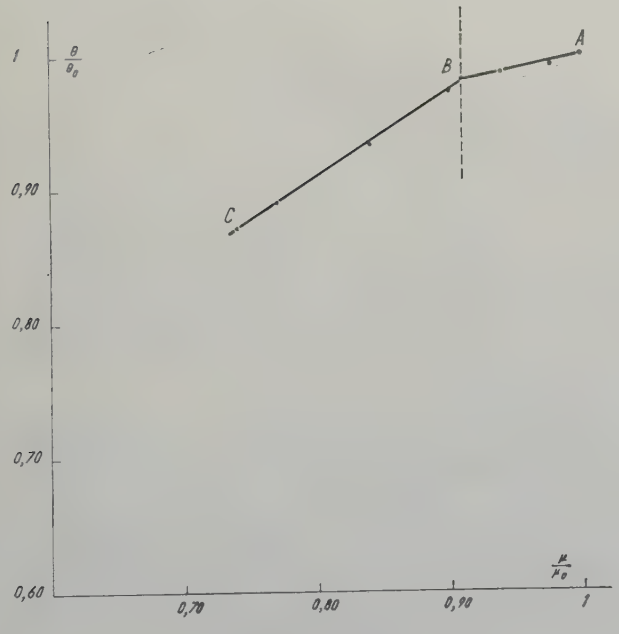


FIG. 20.

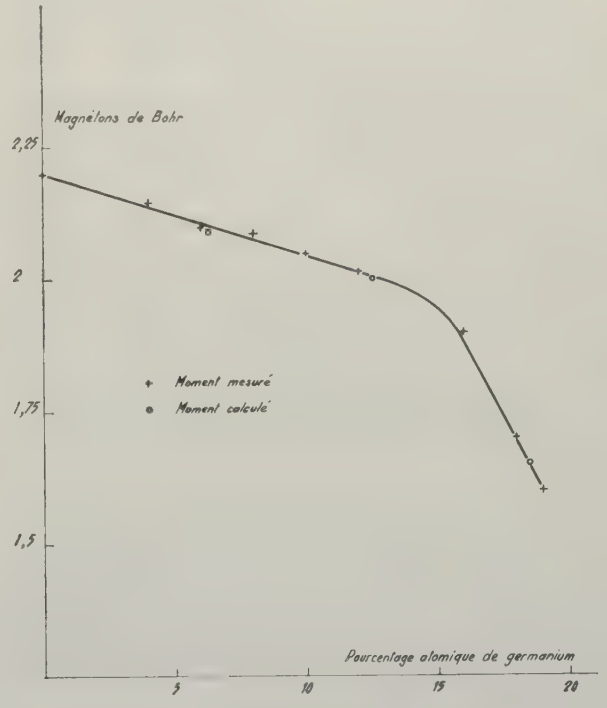


FIG. 19.

FIG. 18. — $Fe_{13}Ge_3$. *Schéma des liaisons dans une des positions résonantes.*

FIG. 19. — *Moment magnétique moyen des atomes de fer dans la solution solide de* Fe-Ge.

FIG. 20. — *Solutions solides de fer-germanium relation entre* $\frac{\theta}{\theta_0}$ *et* $\frac{\mu}{\mu_0}$.

moments le moment extrêmement faible du nickel, ce qui entraîne une variation très rapide du moment moyen. Ce moment moyen est :

$$\mu = \frac{(5 \times 2{,}20) + (4 \times 1{,}72) + (4 \times 0{,}60)}{13}.$$

$$\mu = 1{,}57\ \mu_B.$$

Dans l'hypothèse du désordre, le moment calculé est 1,74 μ_B. Là encore, le moment expérimental 1,64 est bien encadré par les deux valeurs calculées. La figure 19 permet la comparaison simultanée de toutes les valeurs mesurées et calculées.

Ce raisonnement, étayé par l'accord des valeurs calculées et mesurées des moments magnétiques fournit une excellente explication du changement de pente dans la courbe des moments en fonction du pourcentage de germanium pour la teneur 12 p. 100. Il est remarquable qu'un changement d'allure analogue se produise sur la courbe des points de Curie. Cette analogie suggère l'existence d'une relation simple entre température de Curie et moment magnétique ([19]). Nous avons, pour chaque pourcentage de germanium, calculé d'une part, le rapport μ/μ_0 du moment moyen du fer au moment $\mu_0 = 2{,}20$ et, d'autre part, le rapport de la température de Curie θ, en degrés absolus, de la solution solide à celle θ_0 du fer pur. La courbe $\frac{\theta}{\theta_0} = f\frac{\mu}{\mu_0}$ se compose de deux segments de droite (fig. 20). Le segment AB de pente 0,20 correspond à la solution solide jusqu'à 12 p. 100 at. de Ge (substitution désordonnée), le segment BC, de pente 0,65, correspond au domaine de la surstructure. Il y a bien, à l'intérieur d'un même domaine structural, une relation entre moment et température de Curie.

L'hypothèse simple sur les liaisons chimiques a permis un calcul des moments atomiques. Nous allons appliquer cette méthode au cas des solutions cobalt-germanium et nickel-germanium.

Deuxième partie

Les solutions solides du germanium dans le cobalt

Nous avons effectué, sur le cobalt et le germanium, des essais analogues à ceux qui viennent d'être relatés. Dès les premiers essais, le cobalt s'est montré bien différent du fer. En effet, quelle que soit l'origine ou le mode d'obtention des poudres de cobalt, la diffusion est beaucoup plus lente. Deux jours et parfois plus sont nécessaires pour obtenir un alliage homogène, ainsi que le prouvent les essais thermomagnétiques.

Pour les différentes teneurs en germanium, l'analyse thermomagnétique ne montre jamais que l'existence d'un seul point de Curie, celui du cobalt qui s'abaisse progressivement jusqu'à 625° pour 13 p. 100 de Ge. Au-delà de cette teneur, cette température subsiste, mais l'intensité d'aimantation diminue. La figure 21 montre l'évolution linéaire de la température de Curie en fonction du taux de germanium.

Les diagrammes de rayons X révèlent jusqu'à 13 p. 100 at. de Ge, la présence d'une seule phase cubique à faces centrées : le paramètre varie de 3,544 Å à 3,553 Å, comme l'indique la figure 22. Jamais n'est apparue la forme hexagonale compacte qui est la forme stable du cobalt à la température ordinaire. Il n'y a là rien d'étonnant car l'on sait que de faibles quantités d'éléments étrangers (H — C — N) stabilisent la forme c. f. c. en abaissant le point de transformation et en exagérant l'hystérèse. Il est certain que le germanium agit de même.

Le moment magnétique rapporté à un atome de cobalt varie progressivement :

TABLEAU VIII

Moments magnétiques moyens du cobalt en fonction du taux de Ge

(en magnéton de Bohr par atome de cobalt).

P. 100	0	2	4	6	8	10
μ	1,72	1,64	1,57	1,49	1,44	1,38

La résistivité augmente de façon extrêmement rapide en fonction du taux de germanium.

Tous nos essais établissent que le germanium forme avec le cobalt, une solution solide dont la teneur maxima est 13 p. 100 et qui, par analogie avec ce que nous avons observé pour le fer est, sans aucun doute, une solution solide de substitution. Cette substitution est en bon accord avec les dimensions atomiques voisines du cobalt et du germanium. Mais, on le constate, elle est plus limitée que dans le réseau cubique centré du fer. De plus, aucun indice d'organisation n'a pu être décelé dans les diagrammes.

Dans toutes ces solutions solides, un atome de Ge est entouré de 12 atomes de cobalt et les angles des directions Ge-Co sont 60°, 90° et 120°. Cette disposition s'accorde assez mal avec l'hybridation sp_3, par contre les directions coplanaires à 120° font penser à l'hybridation sp_2. Dans le premier cas, chaque germanium a 4 liens simples de covalence avec 4 voisins

([19]) M. E. NICHOLSON, *Trans. A. I. M. E.*, 1957, **9**, 1.

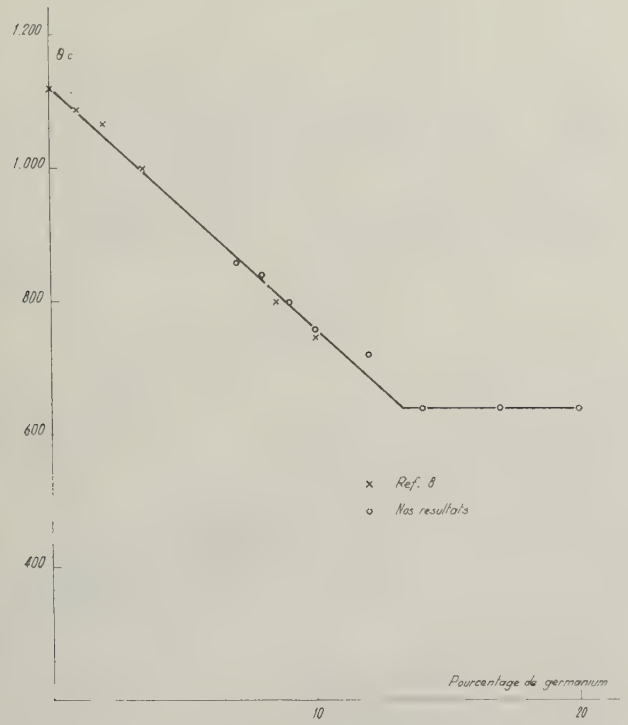


FIG. 21.

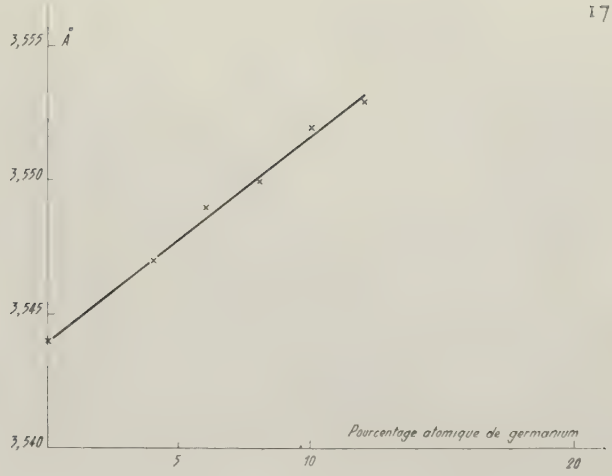


FIG. 22.

FIG. 21. — *Point de Curie des alliages cobalt-germanium en fonction du pourcentage atomique de* Ge.

FIG. 22. — *Variation du paramètre a en fonction du taux de germanium dans le cobalt.*

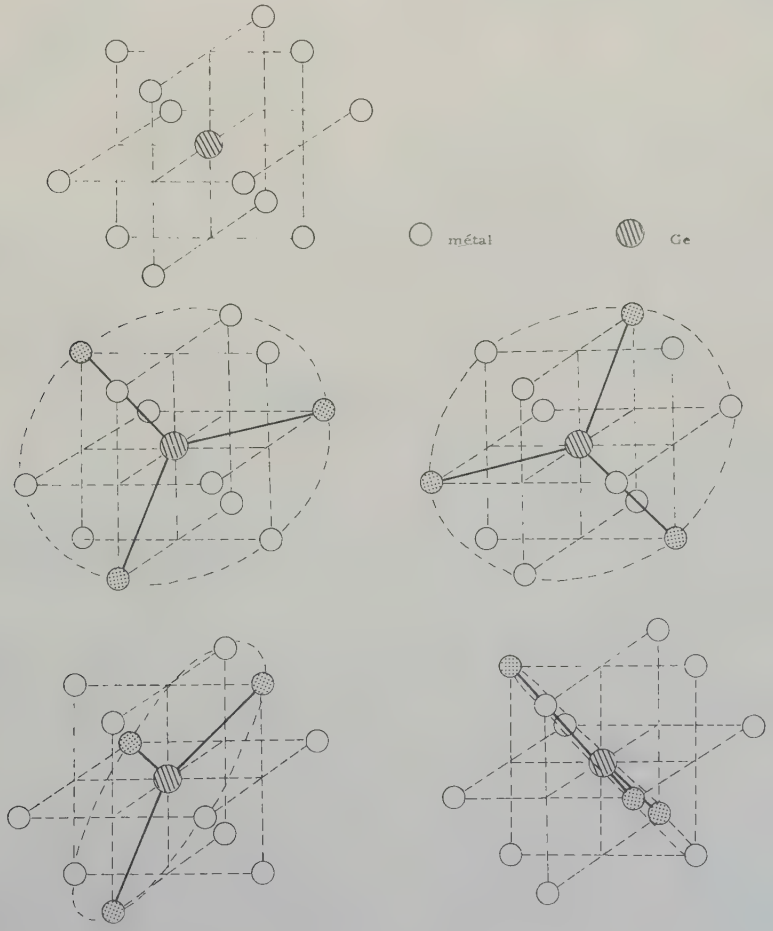


FIG. 23. — *Résonance des covalences du germanium dans les structures c. f. c.*

et il y a résonance par permutation entre 3 positions. Dans le deuxième cas, le germanium donne une double liaison vers un cobalt et deux liaisons simples vers deux cobalt et la résonance par permutation se fait entre 4 positions (fig. 23). Nous allons calculer le moment atomique moyen du cobalt pour divers pourcentages de germanium dans les deux hypothèses.

Soit une maille d'arête double à 32 atomes contenant 1 Ge au centre (p. 100 at. 3, 12). Dans la première hypothèse, 4 atomes de cobalt sont liés par valence simple, ils ont la structure électronique du nickel et nous supposons qu'ils ont le moment du nickel. Les autres atomes de Co gardent le moment 1,72. Le moment atomique moyen est :

$$\mu = \frac{(4 \times 0{,}606) + (27 \times 1{,}72)}{31},$$

$$\mu = 1{,}576\ \mu_B.$$

Dans la deuxième hypothèse, deux atomes de cobalt sont liés par covalence simple et ont le moment 0,606. Un troisième atome de cobalt est lié par deux covalences et nous supposerons que sa participation au ferromagnétisme est nulle. Le moment atomique est dans ce cas :

$$\mu = \frac{(2 \times 0{,}606) + (28 \times 1{,}72)}{31}$$

$$\mu = 1{,}593\ \mu_B.$$

Le moment expérimental correspondant à ce taux germanium est 1,60 μ_B.

Des calculs identiques donnent le moment pour les rapports Ge/Co = 2/30 et Ge/Co = 4/28 qui correspondent respectivement aux pour-cent atomiques 6,25 et 12,5.

Le tableau IX permet une comparaison des deux valeurs calculées et de la valeur expérimentale.

TABLEAU IX

Comparaison des moments magnétiques calculés et mesurés dans les solutions solides de germanium dans le cobalt.

P. 100 de Ge	Hypothèse des 4 liaisons simples	Hypothèse de 2 liaisons simples et de 1 liaison double	Expérience
3,12	1,576 μ_B	1,593 μ_B	1,60
6,25	1,422 μ_B	1,460 μ_B	1,48
12,5	1,084 μ_B	1,156 μ_B	1,17

L'accord est meilleur entre les résultats expérimentaux et les résultats déduits de l'existence d'une liaison et de deux liaisons simples.

De plus, nous avons observé un fait nouveau en traçant, comme pour le fer, les courbes points de Curie relatifs $\frac{\theta}{\theta_0}$ et moments relatifs $\frac{\mu}{\mu_0}$ en fonction du taux de germanium, en y ajoutant les moments relatifs calculés (fig. 24). Tous les points sont confondus sur une même droite et la relation :

$$\frac{\theta}{\theta_0} = k \frac{\mu}{\mu_0}$$

devient :

$$\frac{\theta}{\theta_0} = \frac{\mu}{\mu_0}.$$

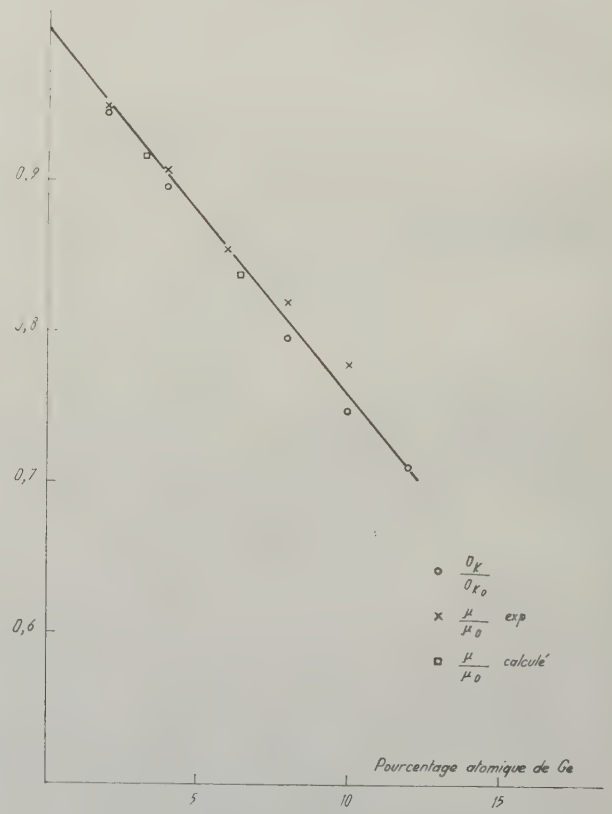


FIG. 24. — *Solutions solides cobalt-germanium. Évolution des propriétés magnétiques.*

Troisième partie

Les solutions solides du germanium dans le nickel

Dès les premières synthèses, la diffusion du germanium dans le nickel s'est révélée plus rapide que dans le fer et dans le cobalt. Deux heures à 800° C suffisent pour obtenir un alliage homogène. Cette homogénéité est vérifiée par analyse thermomagnétique et par analyse aux rayons X.

Pour les différentes teneurs en germanium, l'analyse thermo-magnétique ne montre jamais que l'existence d'un seul point de Curie réversible, celui du nickel qui s'abaisse progressivement jusqu'à — 147° pour 13 p. 100 de Ge. Au-delà de cette teneur, cette température subsiste, mais l'intensité d'aimantation diminue. La figure 25 montre l'évolution linéaire de la température de Curie en fonction du taux de germanium.

Les rayons X confirment ces résultats : jusqu'à 13 p. 100 les diagrammes révèlent la présence de la phase c. f. c. du nickel, avec évolution linéaire du paramètre (fig. 26). Au-delà de 13 p. 100, les raies de

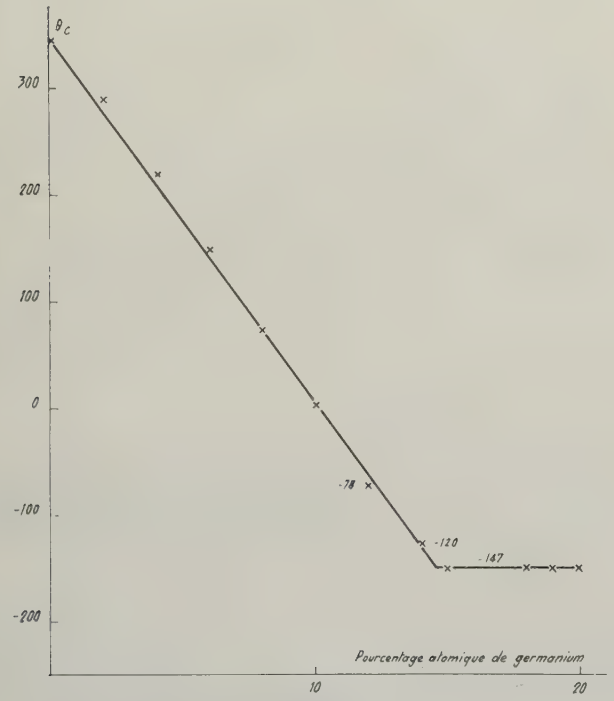


FIG. 25.

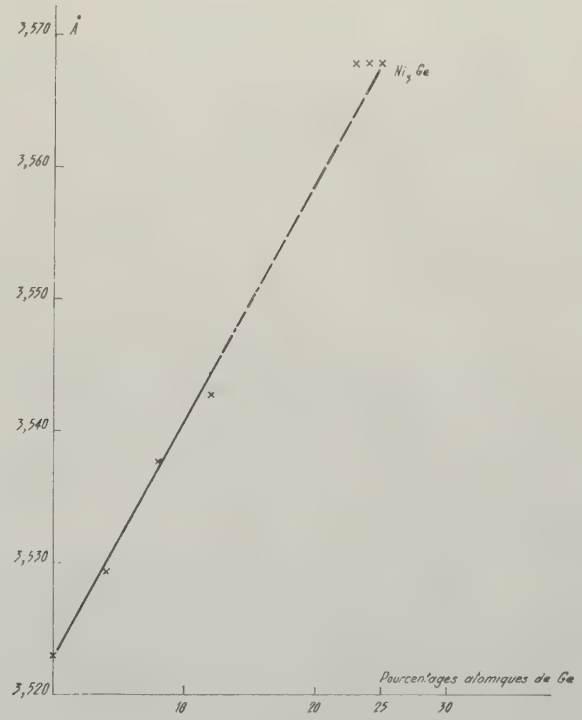


FIG. 26.

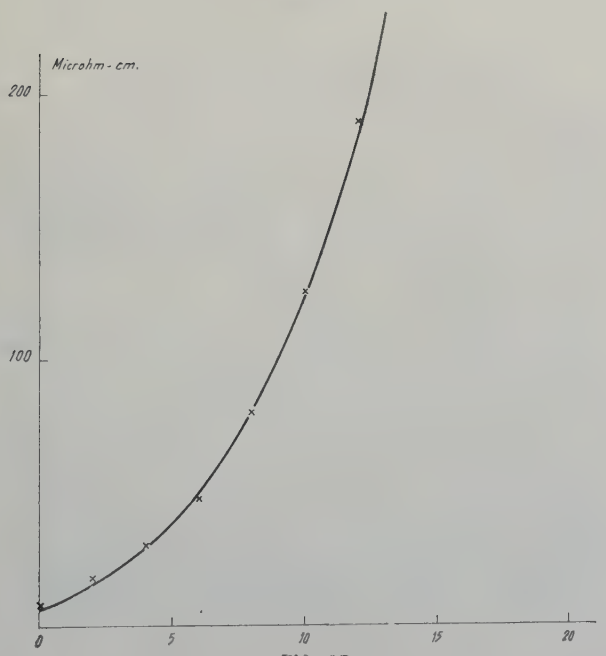


FIG. 27.

FIG. 25. — *Point de Curie des alliages nickel-germanium en fonction du pourcentage de germanium.*

FIG. 26. — *Évolution du paramètre de la maille c. f. c. du nickel.*

FIG. 27. — *Évolution de la résistance en fonction du taux de substitution du germanium.*

Ni_3Ge se superposent au système de raies précédent.

Comme dans le cas du cobalt, la résistance augmente de façon très rapide quand le taux de germanium augmente (fig. 27). L'évolution linéaire des moments est mise en évidence par le tableau X.

TABLEAU X

Moments magnétiques par atome de nickel dans les solutions solides nickel-germanium.

P. 100	0	2	4	6	8	10
μ	0,606	0,54	0,48	0,42	0,35	0,30

Tous nos essais établissent que le germanium forme avec le nickel une solution solide dont la teneur maxima est 13 p. 100 et qui, par analogie avec ce que nous avons observé pour le fer et le cobalt est, sans aucun doute, une solution solide de substitution. Cette substitution est en bon accord avec les dimensions atomiques voisines du nickel et du germanium.

Comme dans le cas des solutions solides dans le cobalt, la coordinence du germanium est 12. Deux schémas peuvent être également envisagés ici, l'un comportant 4 liaisons en sp_3 et l'autre comportant 2 liaisons simples et 1 liaison double ce qui correspond à l'hybridation en sp_2. Le tableau XI permet la comparaison des moments calculés dans les deux hypothèses et des moments expérimentaux.

TABLEAU XI

Comparaison des moments magnétiques calculés et mesurés dans les solutions solides de germanium dans le nickel.

P. 100 de Ge	Hypothèse des 4 liaisons simples	Hypothèse de 2 liaisons simples et de 1 liaison double	Expérience
3,12	0,527 μ_B	0,54 μ_B	0,52
6,15	0,44 μ_B	0,46 μ_B	0,42
9,4	0,35 μ_B	0,37 μ_B	0,32
12,5	0,257 μ_B	0,28 μ_B	0,23

Comme pour les solutions solides dans le fer et dans le cobalt, nous avons tracé la courbe (fig. 28) donnant en fonction du taux de germanium, les points de Curie relatifs, les moments relatifs mesurés et calculés. La relation obtenue pour le cobalt $\frac{\theta}{\theta_0} = \frac{\mu}{\mu_0}$ se retrouve pour le nickel.

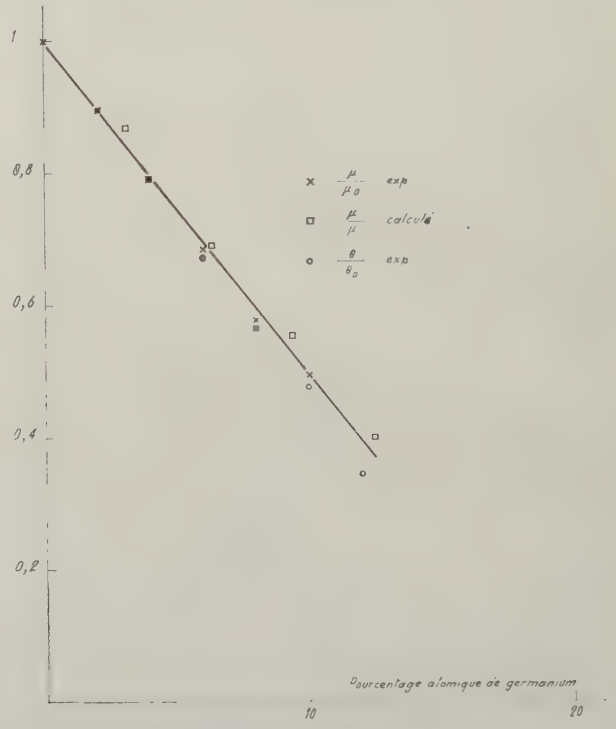


FIG. 28. — *Solutions solides nickel-germanium. Évolution des propriétés magnétiques.*

Conclusions du deuxième chapitre

Nos essais ont établi que le fer, le cobalt et le nickel donnent, par substitution, avec le germanium des solutions solides limitées. La comparaison des conditions de formation et des caractéristiques physico-chimiques de ces solutions solides fait ressortir les points suivants :

1° La diffusion à 800° du germanium dans le nickel est plus facile que dans le fer et elle est beaucoup plus rapide dans les deux métaux précédents que dans le cobalt. L'origine de cette différence ne paraît pas être la structure cristalline. Il semblerait plutôt que plus la température de diffusion surpasse le point de Curie, plus la diffusion est rapide. Ce phénomène est en accord avec certains travaux récents ([20]) et nous pensons qu'il est dû aux fortes interactions entre les orbitales 3*d* des atomes métalliques, lorsqu'ils se trouvent dans le domaine ferromagnétique, qui s'oppose-

([20]) J. STANLEY et C. WERT, *J. appl. phys. U. S. A.*, 1961, **32**, 2.

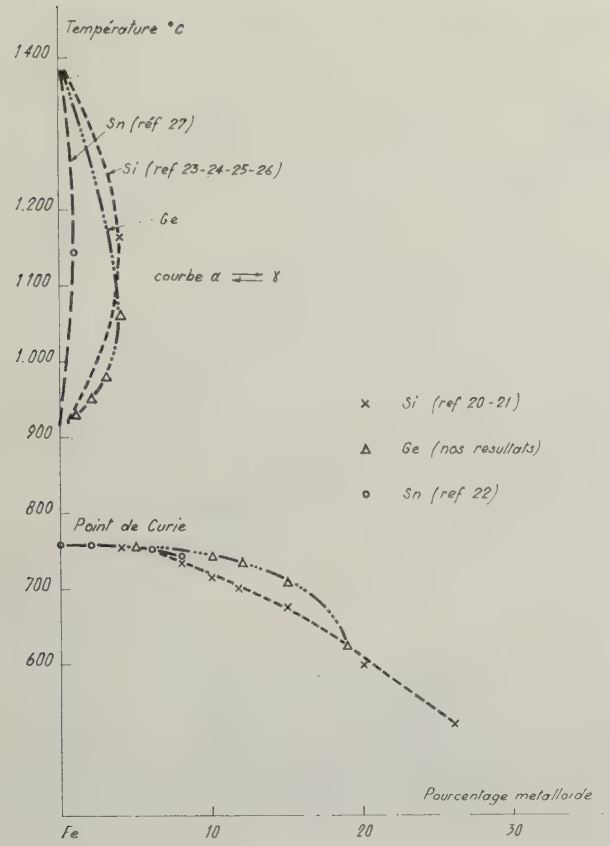


FIG. 29.

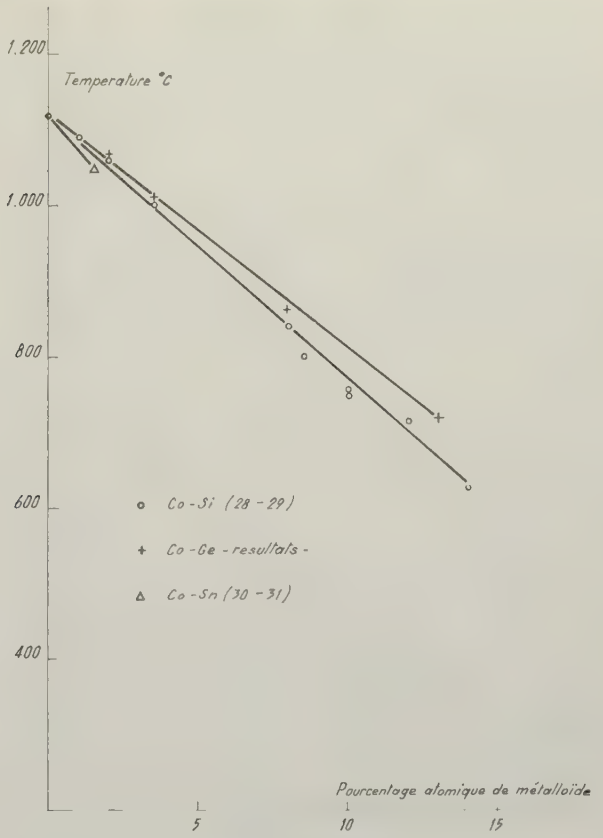


FIG. 30.

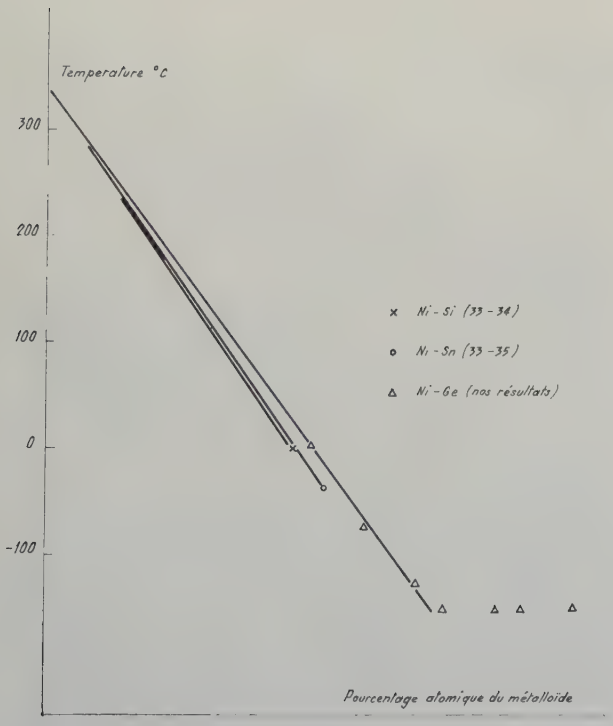


FIG. 31.

FIG. 29. — *Solutions solides dans le fer, de silicium, de germanium et d'étain.*

FIG. 30. — *Point de Curie des solutions solides de germanium, de silicium et d'étain dans le cobalt.*

FIG. 31. — *Point de Curie des solutions solides de silicium, de germanium et d'étain dans le nickel.*

(21) L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1367.
(22) J. L. HAUGHTON et M. L. BECKER, *J. iron Steel Inst.*, 1930, **121**, 315-335.
(23) A. OSAWA et T. MURATA, *Nippon kinsoku Gakkai Shi*, 1940, **4**, 228-242.
(24) M. FALLOT, *Ann. phys.*, 1936, **6**, 305-387.
(25) L. NEEL, *Ann. phys.*, 1932, **18**, 84-87.
(26) F. VEVER, *Z. anorg. Chem.*, 1926, **154**, 297-304.
(27) J. CRANGLE, *Brit. J. appl. phys.*, 1954, **5**, 151-154.
(28) C. KREUTZER, *Z. physik*, 1928, **48**, 558-560.
(29) G. G. BENTLE et W. P. FISHEL, *Trans. A. I. M. E.*, 1956, **206**, 1345-1348.
(30) W. D. JONES, *J. iron steel inst.*, 1934, **130**, 435.
(31) U. HASCHIMOTO, *Nippon kinsoku, Gakkai shi*, 1937, **1**, 135-143.
(32) W. KÖSTER et E. SCHMID, *Z. metallkunde*, 1937, **29**, 232-233.
(33) W. KÖSTER et E. WAGNER, *Z. metallkunde*, 1937, **29**, 230-232.
(34) U. HASCHIMOTO, *Nippon kinsoku gakkai shi*, 1938, **2**, 67-77

raient en quelque sorte à l'introduction de nouvelles liaisons.

2° La limite de solution solide est identique pour le cobalt et le nickel (13 p. 100 at.) et nettement plus grande pour le fer (19 p. 100 at.) mais avec apparition d'une surstructure pour le pourcentage atomique 13. Il semble que ces faits soient en relation avec la compacité du système cristallin du métal plutôt qu'avec sa structure électronique. Le calcul des dimensions atomiques du germanium à partir des variations de paramètre dans les trois types de solution solide montre bien l'évolution régulière en fonction de la coordinence.

TABLEAU XII

Rayon atomique du germanium en fonction de sa coordinence

1,22	Coordinence 4	
1,27	Coordinence 8	Fer α
1,30	Coordinence 12	Co
1,31	»	Ni

Cette évolution est légèrement inférieure à l'évolution théorique prévue par Pauling [21] pour qui le rayon du germanium dans la coordinence 12 est 1,36 Å.

La comparaison des rayons atomiques des métaux (1,24 et 1,25 Å) et de ceux du germanium explique l'identité entre les limites de substitution dans le nickel et dans le cobalt de coordinence 12 et la différence avec la limite observée pour le fer α de coordinence 8.

3° En se basant sur la tétracovalence du germanium et en admettant l'hypothèse d'une résonance par permutation, il a été possible de proposer un schéma de liaison puis d'en déduire le moment atomique moyen du métal. La comparaison du moment calculé à la valeur expérimentale montre que l'accord est excellent pour les trois solutions solides et confirme les hypothèses faites. L'analogie entre les propriétés magnétiques des alliages métal-germanium, métal-silicium et métal-étain (fig. 29, 30, 31) laisse penser que ces hypothèses sont applicables aux autres éléments du 4e groupe.

Dans ces solutions solides existe une relation $\frac{\theta}{\theta_0} = K \frac{\mu}{\mu_0}$ entre moment et point de Curie.

Dans le cas de la substitution désordonnée dans le fer α, la constante de proportionnalité est 0,2 et dans le cas de la surstructure 0,65. Pour la substitution dans le cobalt et dans le nickel, où la coordinence est identique, la constante est égale à l'unité.

CHAPITRE III

ÉTUDE PHYSICOCHIMIQUE DES GERMANIUMS DE FER, DE COBALT ET DE NICKEL

Le fer, le cobalt et le nickel peuvent former avec le germanium un certain nombre de composés semi-métalliques que nous avons étudiés en appliquant les mêmes techniques et dont nous expliquons les propriétés en proposant des schémas de liaison entre le métal et le germanium.

Les phases que nous avons étudiées de formule M_3Ge et M_2Ge font l'objet des deux parties de ce chapitre.

Première partie

Les germaniures de formule M_3Ge

Seuls, parmi les trois métaux envisagés, le fer et le nickel sont susceptibles de former une phase de type M_3Ge : la structure de Fe_3Ge diffère de celle de Ni_3Ge ce qui a pour conséquence de limiter fortement les solutions solides entre ces deux germaniures.

A. **Le composé semi-métallique Fe_3Ge.** — 1° **Résultats expérimentaux.** — L'analyse thermomagnétique d'un alliage fer-germanium à 20 p. 100 at. de Ge, préparé à 800° et refroidi ensuite rapidement, révèle à côté du point de Curie de la solution solide limite Fe α — Ge ($\theta_1 = 638°$ C) un 2e point de Curie θ_2 à 365°. A la teneur de 23 p. 100 at. de Ge, le point θ_1 a disparu et le point θ_2 subsiste seul jusqu'au pourcentage 25. L'analyse d'un alliage de pourcentage supérieur à 25 révèle à côté de ce point θ_2, un autre point $\theta_3 = 205$ correspondant à la phase Fe_2Ge.

Si le recuit, au lieu d'être effectué à 800° est effectué à 850° ou 900°, les résultats précédents se retrouvent mais le point de Curie de Fe_3Ge est légèrement différent (338°).

L'analyse cristallographique confirme l'existence d'une phase semi-métallique entre les pourcentages 23 et 25. L'étude détaillée de la position et de l'intensité des raies nous a permis de montrer que cette phase n'est pas cubique comme nous en avions émis l'hypo-

thèse ([35]) mais hexagonale, du type $D_{0_{19}}$ comme Ni_3Sn et Mn_3Ge avec les paramètres $a = 5{,}162$ Å et $c = 4{,}207$ Å.

Le tableau XIII montre que les intensités mesurées et calculées sont en accord satisfaisant. La figure 32 représente la structure proposée. Le tableau XIV donne les positions équivalentes des atomes et les distances.

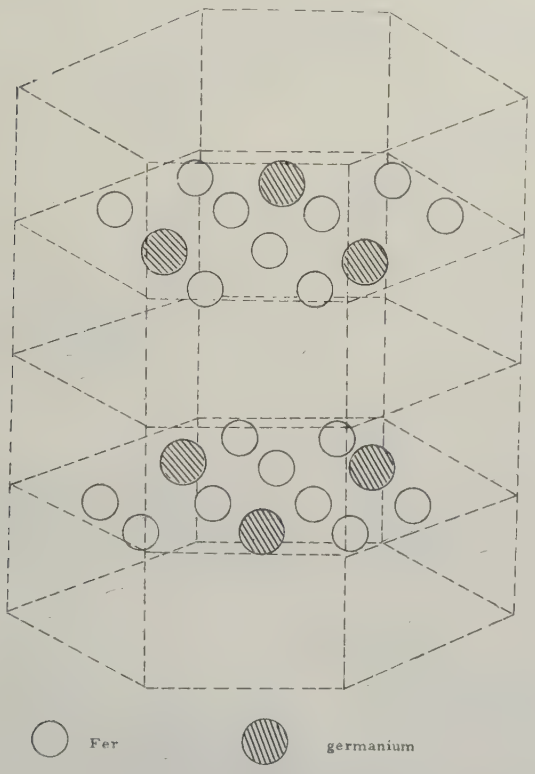


FIG. 32. — *Structure* D_{019} *de* Fe_3Ge.

Cette phase Fe_3Ge tolère de légers écarts de composition (23 à 25 p. 100 at.) qui ne modifient ni les paramètres, ni le point de Curie.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus dans la mesure des moments magnétiques :

TABLEAU XV

P. 100	23	23,5	24	24,5	25
μ	$1{,}91_8$	$1{,}90_6$	$1{,}89_6$	$1{,}88_8$	$1{,}87_8$

TABLEAU XIII

Fe_3Ge, *structure* $D_{0_{19}}$.

Indices	Intensité calculée	dÅ calculée	N° raie	Intensité mesurée	dÅ mesurée
101	8	3,062	1	8	3,056
110	4	2,573	2	2	2,573
200	15	2,232	3	40	2,234
111	3	2,250			
002	20	2,103	4	40	2,102
201	100	1,975	5	100	1,972
102	1	1,904			
112	1	1,905			
210	4	1,690	6	4	1,688
211	10	1,567	7	5	1,567
202	10	1,532	8	7	1,532
300	2	1,490			
301	2	1,405			
212	2	1,317			
220	60	1,291	9	40	1,290
310	3	1,240			
221	2	1,235			
302	2	1,219			
311	3	1,190			
400	35	1,118	10	30	1,118
222	60	1,100	11	40	1,100
401	40	1,081	12	30	1,081
312	3	1,069			
004	30	1,052	13	20	1,053
320	3	1,023			
321	6	0,997	14	6	0,997
402	15	0,987	15	10	0,988
411	5	0,953	16	5	0,953

TABLEAU XIV

Atome	Nombre	Positions équivalentes
Ge	2	1/3 2/3 1/4 2/3 1/3 3/4
Fe	7	1/3 1/6 1/4 5/6 1/6 1/4 5/6 2/3 1/4
		1/6 1/3 3/4 1/6 5/6 3/4 2/3 5/6 3/4

Atome	Voisin	Distance	Distance en Å
Ge	6 Fe	$\frac{a}{2}$	2,58
	6 Fe	$\left(\frac{a^2}{12}+\frac{c^2}{4}\right)^{1/2}$	2,58
Fe	2 Ge	$\frac{a}{2}$	2,58
	4 Fe	$\frac{a}{2}$	2,58
	2 Ge	$\left(\frac{a^2}{3}+\frac{c^2}{4}\right)^{1/2}$	2,58
	4 Fe	$\left(\frac{a^2}{3}+\frac{c^2}{4}\right)^{1/2}$	2,58

([35]) P. LECOCQ, *B. S. C. F.*, 1962, **4**, 690.

Le moment magnétique diminue légèrement quand la teneur en germanium augmente, de 2 p. 100 lorsque la teneur passe de 23 à 25 p. 100.

Nos mesures n'ont pas fait apparaître de différence entre un alliage de point de Curie 365° et le même alliage ayant un point de Curie à 338°. Nous interprétons cette différence de point de Curie selon le traitement thermique par l'existence d'une forme ordonnée, stable à basse température présentant un point de Curie à 365° et d'une phase désordonnée, stable au-dessus de 850°, caractérisée par le point de Curie 338° : cette dernière forme étant maintenue par trempe de 800° à 20°.

2° **Interprétation des résultats.** — Dans l'étude des solutions solides du germanium dans le nickel et dans le cobalt, où le germanium atteint la coordinence 12, nous avons pu obtenir par extrapolation, le rayon atomique du germanium, soit 1,30 ou 1,31 Å. Dans Fe_3Ge, se retrouve ce rayon atomique ; le rayon du fer dans la coordinence 12 est en effet 1,26 Å. En attribuant au germanium le rayon 1,32 Å, nous retrouvons bien la distance interatomique observée 2,58 Å. L'étude cristallographique permet donc ici de confirmer les résultats des chapitres précédents et d'attribuer au germanium dans la coordinence 12 le rayon atomique de 1,32 Å.

L'examen des résultats des mesures magnétiques montre que le moment magnétique du fer dans Fe_3Ge (1,88 μ_B) est compris entre celui du fer (2,20 μ_B) et celui du cobalt (1,72 μ_B). Il est, de plus, très supérieur à celui du fer dans la solution solide à 19 p. 100 de Ge (1,60 μ_B).

D'autre part, les angles des liaisons Ge-Fe sont 60° ou 120° ; par conséquent, les liaisons possibles sont des liaisons en sp_2, analogues à celles que nous avons proposées pour les solutions solides Co-Ge et Ni-Ge et analogues également à celles qui ont été proposées pour la cémentite Fe_3C [36]. En gardant ici les principes de la résonance par permutation, nous pouvons établir les schémas de liaison suivants :

Un atome de germanium entouré par 12 fer est lié par covalence simple à deux atomes de fer que nous appellerons Fe_{II} et par covalence double à un atome de fer que nous appellerons Fe_I. L'examen de la figure 33, qui représente une des positions de résonance, montre que 2 Fe sur 3 sont engagés dans une covalence simple, le 3e étant engagé dans une covalence double. Nous proposons le schéma électronique ci-contre.

Le nombre d'électrons à spin non compensé de la couche 3*d* est 4 pour le Fe_I, ce qui correspond à la structure électronique du cobalt. Les électrons 4*s* des Fe_I sont engagés dans des liaisons de covalence résonantes avec le germanium alors que ceux des Fe_{II}

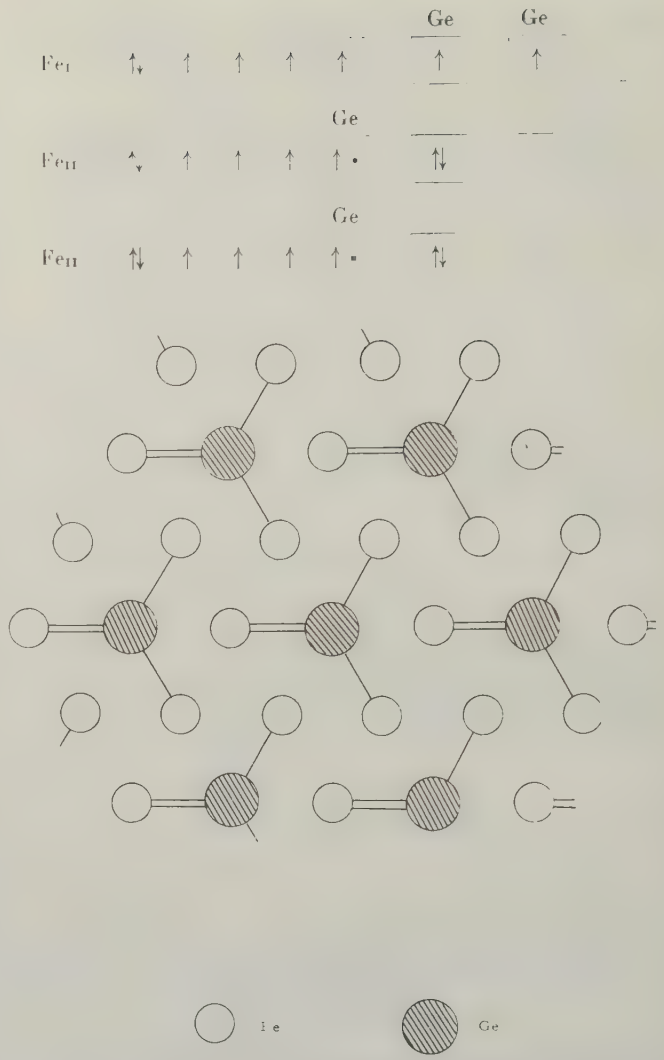


FIG. 33. — Fe_3Ge. *Liaisons dans une des positions de résonance.*

sont engagés dans les liaisons métalliques. En attribuant au Fe_I le moment 2,20 du fer et en attribuant aux Fe_{II} le moment 1,72 du cobalt, nous obtenons le moment moyen :

$$\mu = \frac{1{,}72 + 1{,}72 + 2{,}20}{3} = \frac{5{,}64}{3} = 1{,}88\ \mu_B.$$

La valeur expérimentale est 1,878 μ_B.

Un calcul dérivé du précédent peut être appliqué aux alliages à 23 et à 25 p. 100 de germanium qui font encore partie de la phase Fe_3Ge. Dans l'alliage à 23 p. 100, 77 fer correspondent à 23 Ge ; quelle que soit l'hypothèse faite quant au mécanisme d'écart à la composition stœchiométrique, 69 atomes de fer ont

[36] A. MICHEL, *B. S. C. F.*, 1961, 143.

un moment moyen de 1,88 μ_B et les 8 atomes de fer, qui sont en excès, ont un moment de 2,20 μ_B. Le moment moyen est alors :

$$\mu = \frac{69 \times 1{,}88 + 8 \times 2{,}20}{77}.$$

$$\mu = 1{,}913\ \mu_B.$$

Le moment expérimental est 1,918 μ_B.

L'excellent accord entre les valeurs expérimentales et calculées (fig. 34) confirme les hypothèses faites dans ce paragraphe.

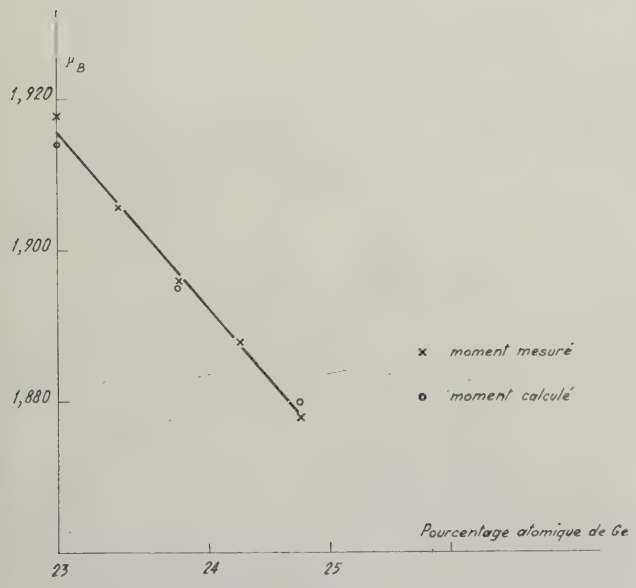


FIG. 34. — *Moments magnétiques en magnéton de Bohr par atome de fer.*

B. **Le composé semi-métallique Ni_3Ge.** — Dès que la teneur en germanium dépasse 13 p. 100 dans un alliage Ni-Ge, apparaissent de nouvelles raies, à côté du système de raies qui caractérise la solution solide Ni-Ge. Ces nouvelles raies existent seules entre les pourcentages atomiques 23 et 25 et caractérisent le composé Ni_3Ge qui tolère des écarts de composition stœchiométrique identiques à ceux de Fe_3Ge.

On sait que Ni_3Ge a une structure du type $Cu_3Au(L_{1_2})$. Nous avons pu préciser les dimensions du cube élémentaire, $a = 3{,}566$ Å. Les positions équivalentes et les voisins à courte distance sont donnés par le tableau suivant :

TABLEAU XVI

Atome	Position équivalente	Nombre de voisins	Distances
Ge	o o o	12 Ni	2,52 Å
Ni	o 1/2 1/2	4 Ge	2,52 Å
		8 Ni	2,52 Å

Le germaniure Ni_3Ge est paramagnétique. Un refroidissement jusqu'à — 180° C ne fait pas apparaître de ferromagnétisme.

Il est facile de constater que les distances interatomiques dans Ni_3Ge et dans les solutions solides Ni-Ge sont voisines, un peu plus grandes toutefois dans Ni_3Ge. En effet, les distances sont de 2,50 Å dans les solutions solides et de 2,52 Å dans Ni_3Ge. Sur la figure 26 ont été reportées les valeurs de l'arête de la maille c. f. c. des solutions solides de Ni-Ge et la valeur $a = 3{,}566$ Å de Ni_3Ge. Il est remarquable de constater que le paramètre de Ni_3Ge se place sur la droite qui figure la variation a dans la solution solide. Il est évident que du point de vue structural, Ni_3Ge peut être considéré comme résultant d'une solution ordonnée de germanium dans le réseau c. f. c. du nickel. La discontinuité correspond à la disparition des propriétés ferromagnétiques du nickel lorsque la distance Ni-Ni devient trop importante. Ce fait est en bon accord avec la courbe des énergies d'interaction en fonction de $d - 2r$ (fig. 35) [37]. Sur cette courbe, le nickel se situe à l'extrême droite de la zone du ferromagnétisme. Une légère augmentation de $d - 2r$, c'est-à-dire de d, fait apparaître le paramagnétisme variable. Le schéma des liaisons dans la phase Ni_3Ge semble être le même que dans Fe_3Ge.

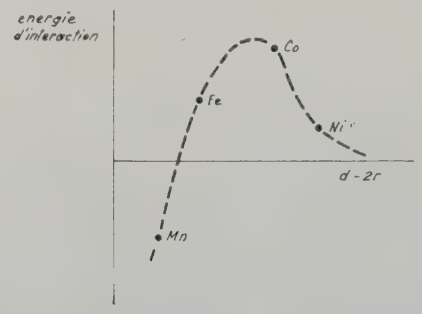


FIG. 35.

Comme le laissaient prévoir les différences de structure, les substitutions dans les phases étudiées dans ce

[37] SLATER, *Phys. Rev.*, 1934, **38**, 1109.

chapitre ne peuvent être que très limitées ; c'est ce que montre la figure 36. Les propriétés physiques paramètres et point de Curie ne subissent, de ce fait, que de très légères variations.

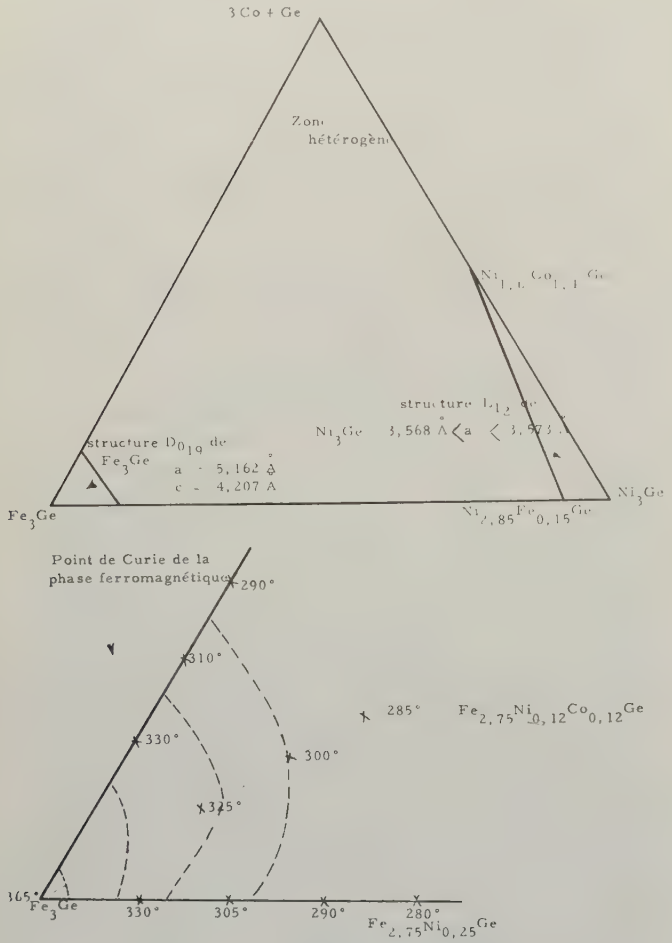


FIG. 36. — *Diagramme ternaire* M_3Ge.

Deuxième partie

Les germaniures du type M_2Ge

Le fer, le cobalt et le nickel donnent tous trois un germaniure M_2Ge, mais seul Fe_2Ge est ferromagnétique. Ils tolèrent tous des écarts importants de composition stœchiométrique et donnent facilement des solutions solides de substitution.

A. **Le germaniure de fer Fe_2Ge.** — L'analyse thermomagnétique des composés fer-germanium donne, entre les pourcentages atomiques 25 et 60, les résultats suivants : à 26 p. 100 en germanium, la courbe thermomagnétique indique à côté d'un point de Curie situé à 365° (θ_2), qui caractérise Fe_3Ge, un autre point θ_3 situé à 205° C. Quand la teneur en germanium augmente, l'importance de l'anomalie à 205° s'accroît tandis que celle qui se situe à 365° diminue et disparaît à 36 p. 100. De 36 à 44 p. 100, il n'existe qu'un seul point de Curie qui s'abaisse progressivement de 205° à 100°. Au-delà de 45 p. 100, le point θ_3 reste fixe à 100°, mais l'intensité d'aimantation diminue. La figure 37 résume ces résultats.

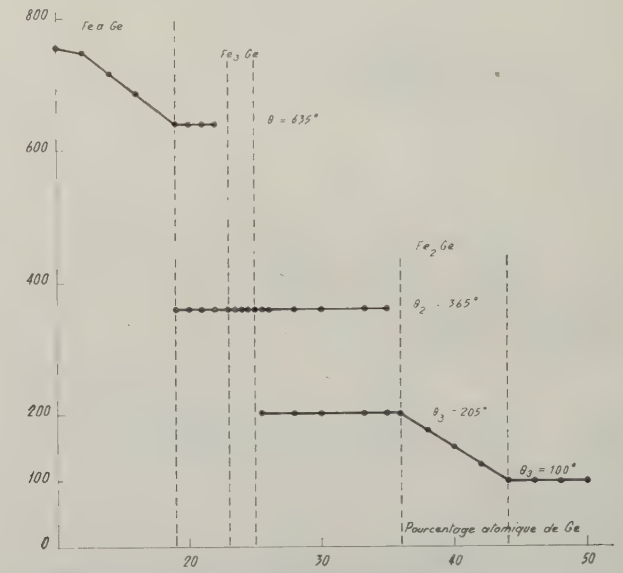


FIG. 37. — *Point de Curie des alliages* Fe-Ge *de 10 à 50 p. 100 de* Ge.

L'analyse cristallographique des alliages de teneur comprise entre 36 et 44 p. 100 at. de germanium révèle l'existence d'une phase de structure hexagonale B_{8_2} du type Ni_2In. Les paramètres restent pratiquement inchangés dans tout cet intervalle de composition et gardent les valeurs :

$$a = 4{,}010 \text{ Å} \qquad c = 5{,}103 \text{ Å}.$$

Le tableau XVII permet la comparaison des intensités mesurées et calculées tandis que le tableau XVIII donne les positions équivalentes des atomes de fer et de germanium. Comme dans toutes les phases de type B_{8_2}, se distinguent dans ce tableau deux catégories d'atomes métalliques.

La valeur du moment magnétique évolue régulièrement d'une extrémité de la phase à l'autre (tableau XIX).

Ces résultats montrent l'existence d'une phase de structure hexagonale contenant de 36 à 44 atomes de

germanium p. 100. Son point de Curie s'abaisse de 205° à 100° tandis que le moment passe de 1,32 à 0,95 magnéton de Bohr par atome de fer.

La figure 38 montre la structure de Fe_2Ge. Cette figure et le tableau des distances entre atomes voisins (tableau XX) montrent bien que les atomes de fer peuvent être répartis en deux groupes que nous nommerons Fe_I et Fe_{II}. Les Fe_I sont situés dans les plans d'ordonnée 0 et $c/2$ (0 0 0, 0 0 1/2), les Fe_{II} sont situés avec les Ge dans les plans d'ordonnée $c/4$ et $3c/4$.

Un Fe_I a, dans le plan 0 0 1, des voisins très éloignés (4 Å) qui sont des Fe_I. Il est également très éloigné

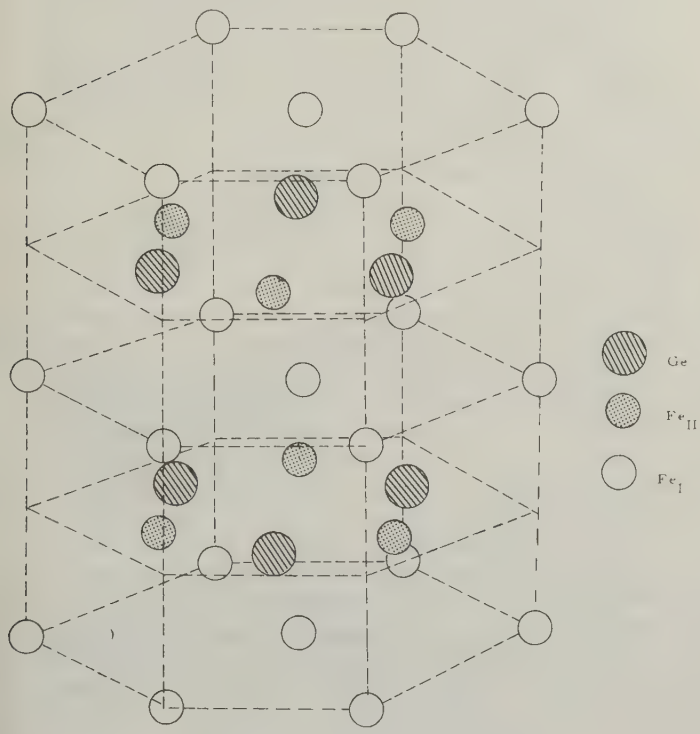


FIG. 38. — *Structure* B_{8_2} *de* Fe_2Ge.

TABLEAU XVII

Fe_2Ge, *structure* B_{8_2}.

Calcul			Mesure		
Indices	Intensité	dÅ	N° raie	Intensité	dÅ
101	1	2,841	1	5	2,840
002	10	2,500	2	10	2,490
102	80	2,030	3	80	2,018
110	100	2,005	4	100	1,984
111	0				
200	0,2				
003	10	1,667	5	10	1,682
201	0,5	1,640	6	3	1,624
112	0,5	1,565	2	5	1,565
103	0,3	1,504	8	1	1,493
202	70	1,417	9	60	1,417
210	0,2				
211	0,3	1,268	10	1	1,274
004	80	1,251	11	10	1,248
203	0,2				
104	0,2				
212	50	1,162	12	20	1,164
300	80	1,158	13	40	1,155
113	0				
114	50	1,058	14	40	1,058

TABLEAU XVIII

Positions équivalentes dans la structure B_{8_2} *de* Fe_2Ge (origine un Fe_I).

Fe_I	0	0	0	0	0	1/2
Fe_{II}	1/3	2/3	3/4	2/3	1/3	1/4
Ge	1/3	2/3	1/4	2/3	1/3	3/4

TABLEAU XIX

Moment atomique moyen par atome de fer dans la phase Fe_2Ge.

o/o at. Ge	36	38	40	42	44
μ_B	1,32	1,24	1,15	1,08	0,95

TABLEAU XX

Élément	Voisin	Distance	Nombre	Situation
Fe_I	Fe_I	4 Å	6	Dans le plan 0 0 1.
	Fe_I	2,50 Å	2	Sur la perpendiculaire au plan 0 0 1 de part et d'autre.
	Fe_{II}	2,63 Å	6	3 dans le plan à $c/4$. 3 dans le plan à $-c/4$.
	Ge	2,63 Å	6	3 dans le plan à $-c/4$.
Fe_{II}	Fe_I	2,63 Å	6	3 dans le plan à $-c/4$.
	Ge	2,32 Å	3	Dans le plan 0 0 1.
	Ge	2,50 Å	2	Sur la perpendiculaire au plan de part et d'autre.
Ge	Fe_{II}	2,32 Å	3	Dans le plan 0 0 0 1.
	Fe_{II}	2,50 Å	2	Sur la perpendiculaire au plan.
	Fe_I	2,63 Å	6	3 dans le plan à $+c/4$. 3 dans le plan à $-c/4$.

des Fe_{II} et des Ge situés dans les plans parallèles $c/4$ et $3c/4$ et qui sont à 2,63 Å. Par contre, il a suivant l'axe sénaire deux atomes de Fe_I à une distance de 2,50 Å.

Un Fe_{II} est entouré de 3 atomes de Ge à des distances courtes : 2,32 Å. Parallèlement à l'axe sénaire, chaque Fe_{II} a 2 voisins Ge se trouvant à 2,50 Å.

Un Ge dans un plan parallèle au plan de base 0 0 0 1 est entouré par 3 Fe_{II}, les directions Ge-Fe faisant entre elles des angles de 120° : il a en outre 2 voisins Fe_{II} à 2,5 Å.

Etant donné les courtes distances séparant les plans perpendiculairement à l'axe λ6, il n'est pas indiqué de considérer cette structure comme la superposition de plans riches en fer (les plans d'ordonnée 0 et $c/2$) et de plans contenant autant de germanium que de fer (les plans d'ordonnée $c/4$ et $3\,c/4$). Par contre, deux catégories de chaînes dirigées suivant l'axe sénaire se distinguent. Les unes sont des chaînes de Fe_I situées à 2,50 Å les unes des autres. Les autres parallèles aux premières sont des chaînes où alternent Fe_{II} et Ge. La figure 39 montre que ces chaînes ont leurs atomes constitutifs décalés de $c/4$. Il y a alternance entre les atomes des chaînes Fe-Ge, les Ge d'une chaîne donnée se trouvant à la hauteur des Fe_{II} des 3 chaînes identiques voisines et réciproquement.

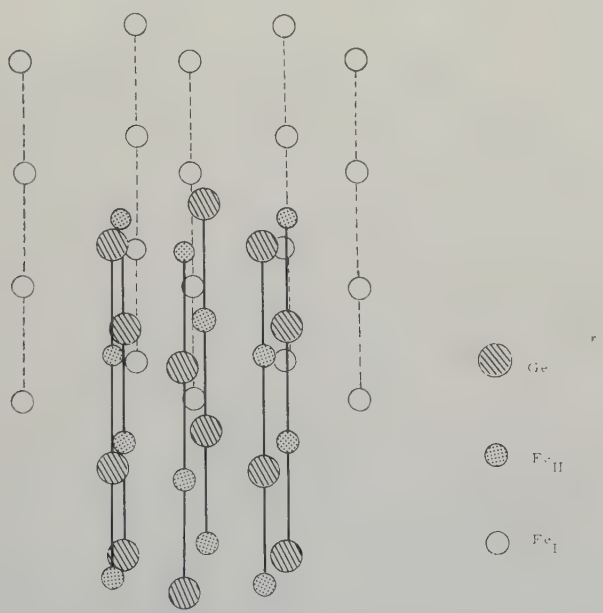


FIG. 39. — *Structure en chaîne de* Fe_2Ge.

Cette description correspond à la composition hypothétique 33,3 p. 100 de Ge. Or ladite phase « Fe_2Ge » existe entre 36 et 44 p. 100. On sait que bon nombre de phases du type B_{8_2} sont du type lacunaire : Fe_2Ge présente les mêmes caractères. On peut penser ici soit à des lacunes de Fe_I soit à des lacunes de Fe_{II}. Si les lacunes étaient des lacunes de Fe_{II} la structure évoluerait vers celle de NiAs. Pour assurer au germanium un nombre suffisant de liaisons, il faudrait supposer un réarrangement du système cristallin et surtout un réajustement des distances Ge-Fe_I, ce qui devrait entraîner une variation sensible des dimensions de la maille. L'autre schéma concevable est la disparition des Fe_I. L'édifice serré formé par les chaînes Fe_{II}-Ge, liées entre elles, n'est pas perturbé. Les dimensions cristallines doivent rester inchangées.

L'observation du maintien des paramètres a et c à des valeurs fixes entre les pourcentages 36 et 44 nous autorise à interpréter la structure lacunaire de Fe_2Ge par des lacunes de Fe_I. La présence de tous les Fe_I correspond au pourcentage 33,3, leur disparition totale au pourcentage 50. Les limites expérimentales sont bien encadrées par ces valeurs.

Considérons maintenant l'ensemble des chaînes Fe_{II}-Ge. Un Ge a trois voisins Fe_{II} à 2,32 Å et dans des directions faisant entre elles 120° et il a deux Fe_{II} à 2,50 Å. On trouve ici des distances inter-atomiques différentes selon les directions, ce qui correspond à l'image que certains auteurs donnent de ces structures en parlant d'atomes de forme ellipsoïdale. Cette disposition suggère l'existence de trois covalences sp_2 et d'une covalence p. La résonance n'interviendrait ici qu'entre les deux liaisons perpendiculaires au plan des liaisons sp_2. La figure 40 montre le type de liaison.

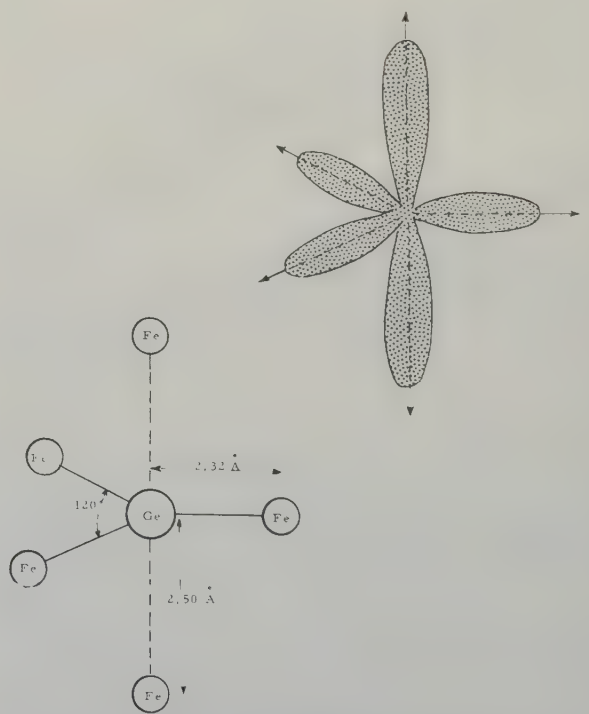
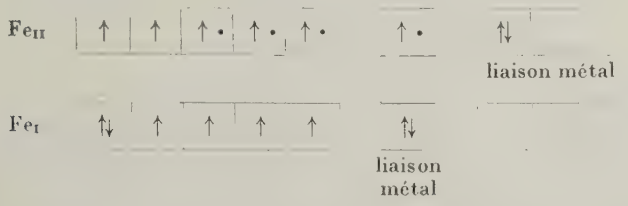


FIG. 40. — *Voisins du germanium dans* Fe_2Ge *et hybridation* sp_2.

Du fait de cette résonance, on constate que chaque Fe_{II} contracte en permanence 4 liens de covalence. Quant aux Fe_I, ils sont liés entre eux par liaison métallique. Les distances Fe_I-Fe_{II} ou Fe_I-Fe_I sont telles que l'interaction magnétique subsiste. Nous proposons pour les atomes de fer les schémas électroniques suivants :



Supposons que les moments de ces atomes sont celui du nickel pour le Fe_{II} et celui du fer pour le Fe_I. Nous pouvons alors calculer le moment moyen en supprimant progressivement les atomes de fer I, de façon à passer de Fe_2Ge à FeGe.

Pour la proportion Fe_2Ge, il y a dans la maille hexagonale 6 Fe_I, 6 Fe_{II} et 6 Ge. Le moment atomique moyen est :

$$\mu = \frac{6 \times 2{,}20 + 6 \times 0{,}606}{12}.$$

$$\mu = 1{,}24\ \mu_B.$$

Le pourcentage 42,8 correspond à une maille contenant 6 Ge, 6 Fe_{II} et 2 Fe_I :

$$\mu = \frac{6 \times 0{,}606 + 2{,}20 \times 2}{8}.$$

$$\mu = 1{,}00\ \mu_B.$$

Le pourcentage 50 correspond à la disparition complète des Fe_I. Le moment atomique moyen du fer est alors 0,606 μ_B.

La figure 41 montre l'excellent accord entre ces

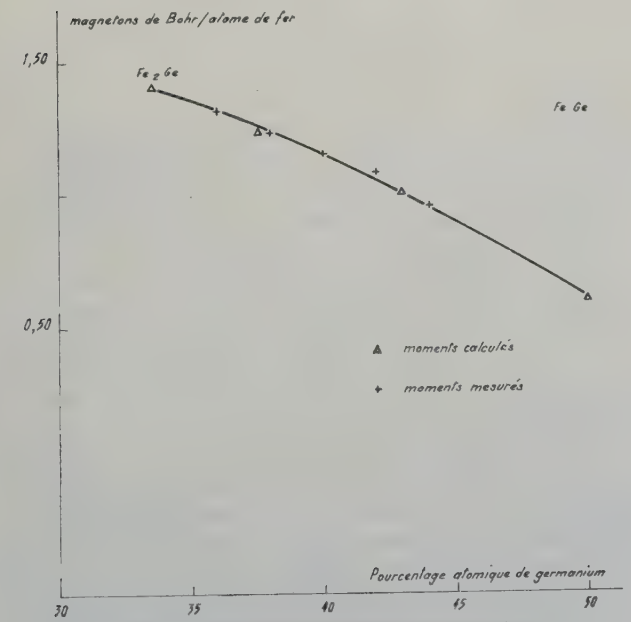


FIG. 41. — *Moment magnétique de* Fe_2Ge.

valeurs calculées et les valeurs expérimentales. Les deux hypothèses, relatives l'une au mécanisme de formation des lacunes et l'autre au schéma des liaisons, sont donc confirmées.

B. **Les germaniures de nickel et de cobalt.** Les deux composés Ni_2Ge et Co_2Ge ont la même structure que Fe_2Ge ; ils sont paramagnétiques. Leur domaine d'existence est analogue à celui de Fe_2Ge. Nous avons pu noter des variations très faibles des paramètres *a* et *c* de la structure B_{8_2} en fonction du taux de germanium. C'est ce que résument les deux tableaux suivants :

TABLEAU XXI

Co_2Ge, *a et c en fonction de la teneur en* Ge.

	a	*c*
36	3,963	4,995
40	3,964	4,993
44	3,965	4,992

TABLEAU XXII

Ni_2Ge, *a et c en fonction de la teneur en* Ge.

	a	*c*
36	3,948	5,036
40	3,964	5,034
44	3,972	5,031

La proximité des paramètres cristallins des trois mailles et la faible variation de ces paramètres présentées du fait des écarts de composition par Co_2Ge et Ni_2Ge laissent penser que le mécanisme des lacunes est identique à celui de Fe_2Ge. Les distances interatomiques étant du même ordre de grandeur, le schéma de liaison peut être supposé identique à celui qui a été proposé pour Fe_2Ge. Par contre, les distances entre atomes métalliques sont devenues supérieures aux distances auxquelles les interactions magnétiques sont suffisantes pour faire apparaître le ferromagnétisme.

C. **Les substitutions dans les phases Fe_2Ge.** — L'identité de structure et la proximité des dimensions cristallines laissaient prévoir des possibilités de substitution. C'est ce que nous avons vérifié. Dans le composé M_2Ge, les atomes métalliques peuvent être indifféremment des atomes de fer, de cobalt ou de nickel et

cela dans des propriétés quelconques. Des ternaires de formule :

$$Fe_{2-x}Co_xGe$$
$$Fe_{2-x}Ni_xGe$$
$$Ni_{2-x}Co_xGe$$

ont été étudiés ainsi que des quaternaires de formule :

$$Fe_{2-x-y}Co_xGe.$$

La figure 42 montre l'évolution très faible des paramètres. Par contre l'évolution des propriétés magnétique est très sensible.

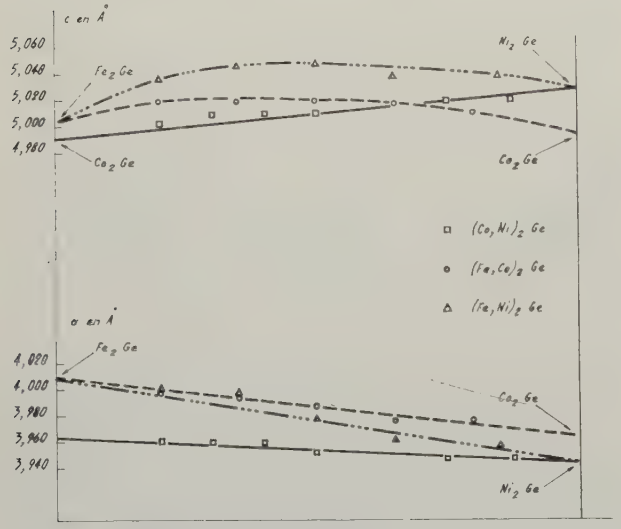


FIG. 42. — *Évolution des paramètres des germaniures* M_2Ge.

Ainsi les composés $Fe_{2-x}Co_xGe$ montrent une chute rapide du point de Curie qui passe de 205 pour $x = 0$, c'est-à-dire pour Fe_2Ge à $-150°$ pour $x = 1$, c'est-à-dire pour FeCoGe. Le moment magnétique subit une évolution tout aussi brutale et passe de 1,32 pour $x = 0$ à 0,61 μ_B/atome métallique pour $x = 0{,}87$. Le tableau résume ces données :

TABLEAU XXIII

o/o	o	0,125	0,25	0,375	0,50	0,625	0,75	0,875	1
θ_c	205°	180°	170°	140°	118°	80°	40°	− 40°	−150°
μ	1,32	1,26		1,09		0,85		0,61	

De même les composés $Fe_{2-x}Ni_xGe$ présentent des variations rapides, un peu plus rapides même que pour les ternaires précédents. Le point de Curie passe de 205° à − 150° pour $x = 0{,}75$ et le moment passe de 1,32 à 0,73 pour $x = 0{,}62$ (tableau XXIV).

TABLEAU XXIV

o/o	o	0,125	0,25	0,375	0,50	0,625	0,75
θ_c	205°	160°	120°	60°	0°	− 72°	− 150°
μ	1,32	1,26		1,08		0,73	

L'évolution est identique pour les composés du type $Fe_{2-x-y}Co_yNi\ Ge$. Il y a diminution très rapide du point de Curie qui passe de 205° à − 150° pour $x + y = 1$.

Nous avons essayé de calculer le moment atomique moyen en supposant que les substitutions se faisaient soit sur les Fe_I soit sur les Fe_{II}. Les valeurs calculées dans les deux hypothèses sont très supérieures aux valeurs expérimentales. Cela est dû, à notre sens, au fait que nous ignorons quelle participation au ferromagnétisme a un atome n'ayant dans cette structure qu'un électron célibataire. L'étude du paramagnétisme de Co_2Ge et de Ni_2Ge est nécessaire avant que l'on puisse tenter une interprétation des propriétés de ces solutions solides de substitution.

Conclusions du troisième chapitre

L'étude magnétique et structurale des germaniures du type M_3Ge et M_2Ge que donnent le fer, le cobalt et le nickel, fait ressortir les points suivants :

1° Il existe un composé semi-métallique ferromagnétique de formule Fe_3Ge, de structure hexagonale $D_{0_{19}}$. Son point de Curie est à 365° (état ordonné) et à 338° (état désordonné). Son moment magnétique est de 1,88 magnéton de Bohr par atome de fer.

2° Le composé Ni_3Ge paramagnétique est du type Cu_3Au.

3° Les trois composés Fe_2Ge, Co_2Ge et Ni_2Ge de structure hexagonale B_{8_2} tolèrent des écarts à la composition stœchiométrique très importants (phase homogène entre 36 et 44 p. 100 at. de Ge).

4° Le composé Fe_2Ge est ferromagnétique. Son point de Curie évolue de 205° à 100° lorsque la teneur en Ge passe de 36 à 44 p. 100. Le moment magnétique diminue de 1,32 à 0,95 magnéton de Bohr par atome de fer pour les mêmes pourcentages limites.

Les composés Co_2Ge et Ni_2Ge sont paramagnétiques et donnent avec Fe_2Ge des solutions solides totales,

ce qui entraîne un abaissement très rapide du point de Curie et du moment dans les composés du type $Fe_{2-x}Co_xGe$ ou $Fe_{2-x}Ni_xGe$.

Nous avons pu proposer une interprétation des propriétés magnétiques et structurales des composés ferromagnétiques Fe_3Ge et Fe_2Ge.

Dans Fe_3Ge, l'existence de liaisons sp_2 suggérée par la disposition des atomes, entraîne l'apparition de deux liaisons et d'une liaison double entre le germanium et trois de ses voisins. La résonance par permutation rend compte de la coordinence élevée du germanium dans cette structure.

Le schéma électronique est analogue à celui de la cémentite : certains atomes de fer ont leur couche $3d_6$ identique à celle du fer métallique, d'autres montrent nue couche $3d$ analogue à celle du cobalt. Le moment calculé 1,88 μ_B/at. de fer est en accord avec le moment expérimental. L'évolution du moment dans les limites de la phase Fe_3Ge, c'est-à-dire entre 23 et 25 p. 100 at. de Ge, s'explique aisément à partir de ces propositions, l'accord entre expérience et théorie est ici encore excellent.

Dans Fe_2Ge, il convient de distinguer deux types d'atomes de fer. Les uns, très éloignés des Ge, forment des chaînes distinctes. Les autres, liés par covalence au Ge, forment des chaînes Fe-Ge-Fe-Ge parallèles aux précédentes. Chaque Ge a trois liens de covalence sp_2 avec trois Fe très proches et une liaison p résonante avec deux Fe un peu éloignés. Chaque Fe des chaînes Fe-Ge a en permanence 4 covalences, alors que les Fe des chaînes purement métalliques ne sont pas liés. Les écarts stœchiométriques sont interprétés par des lacunes de fer de chaînes métalliques. Les moments calculés à partir des deux hypothèses précédentes — lacunes et liaisons — sont en accord avec les moments mesurés.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Voici les principales conclusions de notre étude :

1° SYSTÈME FER-GERMANIUM

Il existe :

— Une solution solide de substitution du germanium dans le fer α jusqu'à 19 p. 100 at. Une surstructure apparaît entre 12 et 19 p. 100. Le point de Curie tombe de 765° à 638° et le moment de 2,20 à 1,60 μ_B/atome de fer.

— Une phase Fe_3Ge, *ferromagnétique, de structure hexagonale* $D_{0_{19}}$ *est mise en évidence. Son point de Curie est à 365° (état ordonné) ou 338° (état désordonné). Son moment est de 1,88 μ_B/atome de fer.* Fe_3Ge *tolère de légers écarts à la composition stœchiométrique (23 à 25 p. 100 at.).*

— La phase Fe_2Ge, *de structure hexagonale* B_{8_2} *est ferromagnétique. Son point de Curie passe de 205° à 100° quand la teneur en* Ge *passe de 36 à 44 p. 100, son moment évoluant de 1,32 à 0,95 μ_B/atome de fer.*

2° SYSTÈME COBALT-GERMANIUM

— La solution solide de substitution dans le cobalt-germanium est limitée à 13 p. 100. Le point de Curie tombe linéairement de 1 100° à 625° et le moment de 1,72 μ_B à 1,32 μ_B/atome de cobalt.

— La phase Co_2Ge, *de structure hexagonale* B_{8_2} *est paramagnétique. Ses écarts à la composition sont identiques à ceux de* Fe_2Ge *et l'évolution des paramètres est très faible.* Co_2Ge *donne des solutions solides totales avec* Fe_2Ge *ce qui entraîne une évolution très brusque des points de Curie et des moments.*

3° SYSTÈME NICKEL-GERMANIUM

La solution solide de substitution est limitée à 13 p. 100. Le point de Curie évolue linéairement de 358° à — 147° et le moment de 0,606 μ_B à 0,30 μ_B/atome de nickel.

— La phase Ni_3Ge *du type* Cu_3Au *est paramagnétique et tolère de très légers écarts à la composition stœchiométrique (23 à 25 p. 100). Les substitutions entre* Fe_3Ge *et* Ni_3Ge *sont très limitées.*

— La phase Ni_2Ge, *de structure hexagonale* B_{8_2} *est paramagnétique. Ses écarts à la composition stœchiométrique sont très larges (36 à 44 p. 100 at. de* Ge*). L'évolution des paramètres est très faible entre ces limites.* Ni_2Ge *donne avec* Fe_2Ge *des solutions solides totales ce qui entraîne une évolution brusque des points de Curie et des moments.*

Des données cristallographiques, nous avons pu déduire le rayon du germanium dans ses diverses coordinences :

Feα.	8	$r = 1{,}29$ Å
CoGe α NiGe α $FeGe_3$	12	$r = 1{,}32$ Å

Une interprétation des propriétés des phases ferromagnétiques, soit Fe α Ge, Co α Ge, Ni α Ge, Fe_3Ge *et* Fe_2Ge *est proposée. Elle utilise la résonance par permutation des covalences du germanium vis-à-vis de ses voisins métalliques et la modification des structures électroniques des atomes métalliques par ces covalences.*

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Différents types d'interaction magnétique dans l'état solide

Vu et approuvé :
Paris, le 10 novembre 1962.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

P. LECOCQ

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. Masson

DÉPÔT LÉGAL : 1963, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 4062, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N° 4574. — 2-1963.

Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 13e Série, **Tome 8, 1963**